СВОЙСТВА СТЕКЛА

1. Стекло

Стекло — один из прекраснейших материалов, изобретенных еще 3000 лет до нашей эры. Несмотря на «солидный возраст», оно до сих пор честно служит людям, с каждым годом, открывающим в нем новые качества. Стекло — это красивые дома и сверхпрочные материалы, художественные изделия и ткани. Это один из материалов, которым никогда не перестанут любоваться люди. Оно незаменимо в быту и лабораторной практике. О стекле написано сотни книг, проведены и проводятся научные исследования, но до сих пор нет точного определения термина «стекло».

Стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава, независимо от их химического состава и температурной области затвердевания, и обладающие механическими свойствами твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым.

В стекловидном состоянии могут находиться вещества, как естественного происхождения, так и полученные искусственно. К естественным стеклам относятся: вулканическая магма, пемза, смолы. Искусственные неорганические стекла — переохлажденные расплавы, в состав которых входят окиси кремния, бора, фосфора, щелочных и щелочноземельных металлов.

Исходными материалами для получения искусственной стекольной массы являются кварцевый песок, кальцинированная сода, поташ, сульфат натрия, мел и известняк, карбонат магния, доломит, карбонат бария, натриевая и калиевая селитры. В некоторые сорта стекол вводят окись алюминия, окись свинца и окислы других металлов.

Основным компонентом стекла является двуокись кремния — кремнезем, температура плавления которого равна 1728°С. Содержание окиси кремния в стекле составляет 50—85%, а в кварцевом стекле 98,8—99,9%. Содержание других компонентов, входящих в состав стекол, приведено в таблицах 1 и 2.

Цветные стекла получают, вводя в шихту окислы или другие соединения разных элементов, например для окраски стекла в синий цвет вводят соединения кобальта, в зеленый — окись хрома, в фиолетовый — соединения марганца, в рубиновый—закись меди или металлическое золото.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Тип, марка стекла | Si02 | А1203 | в2о3 | СаО | MgO | РЬО | ВаО | Zr02 | ZnO | Na20 | К20 | Fe203 |
| Тюрингенское | 68,74 | 3-4 |  | 6,2-8 | \_ | \_ | \_ | \_ |  | 12-18 | 0-8,5 | \_ |
| Унихост | 68,9 | 3,9 | — | 5,5 | 2,9 | — | — | — | — | 17,8 | 1,3 | — |
| АН | 70,7 | 4,2 | 2,3 | 7,0 | — | — | — | — | — | 13,9 | 1,9 | — |
| Х8 | 69,2 | 3,5 | 1,2 | 5,8 | 3,6 | — | — | — | — | 16,0 | 0,9 | — |
| Мурано X | 67,0 | 6,7 | 3,0 | 4,3 | — | — | \_ |  | — | 19.0 | — | — |
| Содоизвестковое | 71,0 | 0,85 | — | 7.7 | 3,8 | — | 0,5 | — | — |  | 15,5 | — |
| Сиал | 75,0 | 6 | 7 | 1,7 | — | — | 4,3 | — | — |  | 6,5 | — |
| Симакс | 79,0 | 3 | 11,9 | — | — | — | — | — | — |  | 5,5 | — |
| Палекс | 70,84 | 4,48 | 6,31 | 4,17 | 2,02 | — |  | — | 2,62 | 8,37 | 0,99 | 0,36 |
| Лабораторное | 69,0 | 4,90 | 4,3 | 4,50 | — | — | 3,5 | — | 5,5 | 8,6 | — | — |
| Ветхайм ам Майн | 69,25 | 5,96 | 8,56 | 0,99 | 0,45 | — | 3,63 | — |  | 8.57 | 2,25 | 0,33 |
| 1447 Ш | 64.3-64,7 | 4-7 | 8,7-12,0 | 0,1-0,6 | — | — | — | — | 10-12 | 7-9,7 | — | — |
| G20 | 74,7-75,7 | 4,3-6,2 | 7,0-8,7 | 0,75-1 | — | — | 3,5-4,2 | — | — | 6,5-7,5 | — | 0,1-0,3 |
| 52 | 76,6 | 3 | 6 | — | — | — | 3 | 3 | — | 8 | — | — |
| Корнпнг | 80,0 | 2,71 | 11,31 | 0,76 | — | — | — | — | — | 4,74 | 0,35 | — |
| Совирель | 80,0 | 2,25 | 13,0 | — | — | — | — | — | — | 3,50 | 1,15 | 0,05 |
| Разотерм | 78,25 | 2,74 | 12,18 | 0,85 | — | — | — | — | — | 5,39 | 0,41 | — |
| Дюран 50 | 79,69 | 3,10 | 10,29 | 0,77 | 0,87 | — | — | — | — | 5,20 | — | — |
| Гнзиль | 80,6 | 2,70 | 12,20 | 0,12 | — | — | — | — | — | 4,15 | — | — |
| -Монакс | 74,66 | 3,89 | 13,44 | 0,75 | 0,49 | — | — | — | — | 5,89 | 0,79 | — |

Варят стекло в специальных печах при высоких температурах. Во время варки стекла происходят сложные химические и физические процессы, в результате которых шихта, претерпевая ряд изменений, превращается в осветленную и однородную стекломассу.

Процесс стеклообразования начинается при достижении 1200— 1240°С. В заводских условиях стекло варят при 1400—1450°С; осветление стекломассы происходит при 1500 °С. Особые сорта стекла варят при еще более высокой температуре.

**2. Физические свойства**

Физические свойства стекла зависят от его химического состава, условий варки и последующей обработки. Стекло не имеет определенной точки плавления. Оно переходит в жидкое состояние постепенно, становясь мягче при повышении температуры.

Часто применяют термин «температура размягчения» стекла. По-видимому, эта температура лежит выше температуры отжига стекла, но сама по себе эта величина довольно неопределенна.

Важнейшими свойствами стекла, определяющими условия его варки и дальнейшей обработки, являются вязкость и поверхностное натяжение.

Вязкость. Свойство жидкостей оказывать сопротивление их течению—перемещению одного слоя относительно другого — под действием внешних сил называют вязкостью и обозначают г). Таким образом, вязкость характеризует внутреннее трение, поэтому это свойство часто называют внутренним трением. Вязкость — понятие, обратное текучести. Количественно эту величину выражают силой, действующей на единицу площади соприкосновения двух слоев, которая достаточна для поддержания определенной скорости перемещения одного слоя относительно другого. В системе измерения СГС вязкость измеряется в пуазах; пуазы принято обозначать П: 1 пуаз = 1 дина-секунда/сантиметр = 100 сантипуаз = 10е микропуаз или 1П= 1 дн-с/см = = I г/ = 102 сП = 106 мкП. В единицах измерения СИ вязкость выражается в паскаль-секунда: 1П = 0,1 Па-с.

Вячкость стекла в обычных условиях равна Ю13—10ls П При нагревании вязкость стекла уменьшается, оно делается более мягким и тягучим, так что его можно формовать, подвергать тепловой обработке.

Обрабатывать на пламени стеклодувных горелок можно только размягченное стекло, вязкость которого лежит в интервале от 103 до 10\* П. Механическое формование стекла производят при температуре 800—1100 °С и вязкости 104—4 -103 П.

При остывании стекло вновь твердеет. Температура, при которой вязкость стекла достигает 1013П, называется температурой стеклования.

Кривая изменения вязкости с уменьшением температуры должна быть относительно пологой, т. е. вязкость не должна изменяться слишком резко. В зависимости от вида кривой «вязкость — температура» стекла делят на «длинные» и «короткие». К «длинным» стеклам относятся сравнительно легкоплавкие стекла — свинцовые, № 23, молибденовые и др.; к «коротким» — стекла типа «пирекс». Самым «коротким» стеклом является кварцевое.

При быстром изменении температуры в стекле возникают неравномерные внутренние напряжения. Такое стекло очень непрочно и легко растрескивается. Напряжения в стекле снимают путем отжига. Для этого изделия помещают в печь в зону с температурой на 20—30 С ниже температуры стеклования, выдерживают при этой температуре некоторое время, а затем медленно охлаждают. Естественно, чем меньше вязкость стекла, тем меньше нужно его нагревать, чтобы снять внутренние напряжения.

Поверхностное натяжение. Поверхность любой жидкости, а следовательно и расплавленной стекломассы, всегда стремится сократиться за счет сил, которые называют силами поверхностного натяжения. Чтобы увеличить поверхность, требуется затратить работу. Размер этой работы, отнесенный к единице поверхности, называют поверхностным натяжением и обозначают о. В системе единиц СГС эту величину измеряют в динах на сантиметр, в СИ — в ньютонах на метр; 1 дин/см = = 1 ■ Ю-3 Н/м. Поверхностное натяжение стекла равно 220— —380 дин/см и зависит от его химического состава. При введении в состав стекла окисей алюминия и магния его поверхностное натяжение увеличивается, а при введении окисей калия, натрия, бария и фосфора — снижается. Поверхностное натяжение уменьшается при повышении температуры.

Чем больше поверхностное натяжение стекла, тем труднее его обрабатывать и тем сильнее приходится нагревать его стеклодуву при обработке.

**3. Механические свойства**

Плотность. Плотность определяется отношением массы тела к его объему. В системе единиц СГС ее измеряют в граммах па кубический сантиметр, в СИ — в килограммах на кубический метр: 1 г/см3 = 1-Ю3 кг/м3. Плотность стекла з, при котором тела теряют способность быть упругими.

Потеря упругости у разных материалов проявляется по-разному: одни после снятия усилия остаются деформированными; другие при достижении предела упругости разрушаются. Первые материалы называются пластичными, вторые — хрупкими. Стекла относятся ко второй группе материалов.

Хрупкость. Хрупкость — состояние материла, в котором под действием внешних сил материал совсем не проявляет остаточной деформации и разрушается. Большая хрупкость стекла весьма ограничивает его применение. Хрупкость увеличивается, если стекло неоднородно по составу или толщине, если в нем имеются вкрапления инородных тел, пузырьков воздуха, если поверхность его поцарапана.

Материал можно вывести из хрупкого состояния, изменив внешние условия. Например, хрупкое при обычных условиях стекло становится пластичным при нагревании. Другие материалы будучи пластичными при обычных условиях, становятся хрупкими при понижении температуры. Так, резина при охлаждении становится хрупкой и легко разбивается. Таким образом, одни и те же материалы при разных условиях могут находиться или в хрупком, или в пластичном состоянии. Этим пользуются при формовке и обработке стекла, при изготовлении из него разных деталей и приборов. Различные сорта стекла при этом требуется нагреть до разной температуры.

В зависимости от состава стекла делятся на тугоплавкие и легкоплавкие. При работе первые приходится нагревать до ~1800°С и применять специальные паяльные горелки с подачей воздуха и даже кислорода в пламя, для обработки вторых иногда достаточно температуры пламени обычной газовой горелки.

Твердость. Твердость — сопротивление поверхностных слоев материала местным деформациям. Обычно она оценивается сопротивлением вдавливанию индикатора. Существует также шкала твердости, предложенная Моосом и названная его именем. Эта шкала составлена из ряда материалов, которые расположены по увеличению твердости, причем каждый последующий царапает предыдущий. В этой шкале каждый минерал имеет свой номер, характеризующий его относительную твердость. Самый твердый из них — алмаз — имеет № 10, корунд— № 9. Твердость всех других материалов оценивается в сравнении с твердостью десяти эталонных минералов. Стекло по шкале Мооса обладает твердостью 5—7, т. е. это весьма твердый материал.

Наиболее твердыми являются кварцевые стекла и стекла типа пирекс».

Прочность при сжатии и при растяжении. Прочность — сопротивление материала разрушению. Она характеризуется пределом прочности, который определяется наименьшим усилием, действующим на единицу площади, вызывающим разрушение материала. В единицах СГС эта величина измеряется в динах на квадратный сантиметр, в единицах СИ —в паскалях: 1дин/см2 = 0,1 Па.

Предел прочности при сжатии определяется силой сжатия, пре-тел прочности при растяжении — силой растяжения.

Стекло довольно прочный материал, причем его прочность зависит от состава и метода обработки. Прочность при сжатии стекол разного вида находится в пределах от 5 до 200 кГ/мм2, т. е. от 1,9-10" до 19,6-109 дин/см2 или 4,9-108— 19,6-108 Па. Чтобы попять, насколько прочно стекло, можно для сравнения привести значение прочности при сжатии чугуна 60-т-120 кГ/мм2 и стали 200 кГ/мм2.

Предел прочности стекла при растяжении в 15—20 раз меньше предела прочности при сжатии и составляет 3,5—10 кГ/мм2.

Прочность при изгибе. При изгибе стекло испытывает действие и растягивающих, и сжимающих сил. Прочность стекла при изгибе определяют, положив свободно концы стеклянного стержня па две опоры и постепенно повышая нагрузку в середине его вплоть до разрушения стержня. Прочность стекла при изгибе меньше прочности при растяжении, поэтому участки в местах изгибов трубок и отделки дна заготовок должны быть утолщены.

**4.** Термические свойства

Часто пригодность стекол для изготовления того или иного прибора, работающего в определенном интервале температур, оценивают по термическим свойствам стекол: теплоемкости, теплопроводности, термическому расширению и термостойкости.

Теплоемкость. Теплоемкость материала равна отношению количества теплоты, сообщенной ему, к происшедшему при этом изменению температуры материала.

Различают удельную и мольную теплоемкость.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Марка стекла | Температура отжига, °С | Температура размягчения. °С | Коэффициент термического расширения\* | Показа­тель пре­ломления | Плотность \*\*■ г/см' |
| № 23 | 567 | 602 | 93 ■ Ю-7 | 1,5145 | 2.50 |
| ■>Л-м (ХУ-1) | 570 | 600 | 92- 10"7 | — | — |
| X» 29 | 540 | 603 | 86- 10""7 | 1,5145 | 2,54 |
| лм-к | 550 | 597 | 92- 10~7 | 1,5145 | 2,49 |
| П-15 (пирекс) | 560 | 620 | 29 ■ 10~7 | 1,4875 | 2,25 |
| ДГ-2 | 550 | 635 | 50- Ю-7 | 1,4875 | 2,43 |
| С5-1 (кварцевое) | — | 1250 | 5,8 - 10"7 | — | 2,2 |
| С40-1 (ЗС-11) | 520—385 | 620 | 40- 10~7 | — | 2,2 |
| С48-1 (ЗС-8) | 500-360 | 555 | 48- 10~7 | — | 2,55 |
| С49-1 (ЗС-5) | 540-510 | 580 | 49- 10-7 | — | 2,29 |
| С49-2 (ЗС-5К) | 535—410 | 585 | 49 - Ю-7 | — | 2,29 |
| С50-1 | 575—430 | 620 | 50 • Ю-7 | — |  |
| С50-2 | — |  |  |  |  |

Таблица 3. Физические свойства некоторых химико-лабораторных и электровакуумных стекол,

от наличия в стекле включений инородных тел, трещин, пузырь­ков воздуха, царапин, т. е. пороков, размера и формы изделий. Хорошо отожженное стекло более термостойко, нежели напряжен­ное стекло. К наиболее термостойким стеклам относятся прежде всего кварцевые стекла и стекла типа «пирекс».

5. Оптические свойства

Оптическим стеклом называют однородное, прозрачное, бес­цветное или специально окрашенное неорганическое стекло.

Оптические свойства характеризуются показателем преломле­ния и коэффициентом дисперсии стекла. Подробно со свойствами оптических стекол можно познакомиться, прочитав специальную литературу.

Удельная теплоемкость — это количество теплоты, которое необходимо сообщить единице массы материала, чтобы его температура изменялась на 1К, мольная теплоемкость — это количество теплоты, которое необходимо сообщить 1 моль вещества для изменения его температуры также на IK. В единицах, основанных на калориях, удельная теплоемкость измеряется в кал/ пли в ккал/, в единицах системы СГС — в эрг/, в единицах СИ —в Дж/; 1 кал/ = = 1 ккал/ = 4,1868-107 = 4,1868- 103Дж/.

Удельная теплоемкость стекла равна 0,08—0,25 кал/, или 334,9—1004,8 Дж/ и зависит от его химического состава. Чем больше стекло содержит окислов тяжелых металлов, например ВаО, РЬО, тем хуже теплоемкость стекла и тем больше потребуется тепла, чтобы нагреть стекло до заданной температуры. Стекла, в состав которых входят окислы легких металлов, например LbO, обладают большей удельной теплоемкостью.

Теплопроводность. Способность материала проводить тепло, т. е. его теплопроводность, оценивается коэффициентом теплопроводности, который численно равен количеству тепла, переносимому на определенное расстояние через единицу поверхности сечения за единицу времени при разности температур в 1 К. Коэффициент теплопроводности измеряется в кал/ или в СГС —в эрг/, а в СИ —в Вт/: 1 кал/ = 4,1868-107 эрг/ == 4,1868-102 Вт/.

Стекло плохо проводит тепло, его коэффициент теплопроводности равен 0,0017—0,0032 кал/ или 7—14 Вт/. Нагретые стекла очень медленно остывают, о чем следует помнить при обработке стекла. Кроме того, вследствие малой теплопроводности стекла при формовке из него деталей и пайке на довольно небольших участках стеклянных изделий создается большой перепад температуры, а следовательно, в стекле возникают внутренние напряжения и хрупкость его значительно увеличивается.

Тепловое расширение. Все твердые тела при нагревании расширяются, т. е. увеличиваются в объеме. Стекло является изотропным материалом — при нагревании оно изменяется в объеме во всех направлениях одинаково.

Тепловое расширение обычно характеризуют коэффициентом теплового расширения. Под коэффициентом теплового расширения понимают увеличение длины образца при нагревании его на 1К, отнесенное к длине образца до нагревания.

При выполнении стеклодувных работ это свойство стекла следует учитывать. Например, нельзя спаивать стекла, значительно различающиеся коэффициентами термического расширения, так как спай при охлаждении обязательно треснет. Особенно важно правильно подбирать стекло, если его надо спаять с металлом'. В таблице 3 приведены значения коэффициентов термического расширения и других физических характеристик некоторых стекол, применяемых в стеклодувных работах.

Термостойкость. Способность вещества, не растрескиваясь, выдерживать резкие температурные перепады называется термостойкостью. Термостойкость стекла в основном зависит от значения коэффициента термического расширения.

6. Электрические свойства

Стекло при обычных условиях, т. е. в твердом состоянии, является изолятором, и эта его особенность широко используется. Например, металлические контакты — вводы — в приборах впаивают непосредственно в стекло. Однако в расплавленном состоянии стекло проводит электрический ток. При повышении температуры по мере размягчения стекла электрическое сопротивление его уменьшается, причем у разных стекол по-разному. Наибольшим электрическим сопротивлением обладают стекла с небольшим содержанием ионов щелочных металлов, а также стекла, содержащие малоподвижные ионы.

Удельное электрическое сопротивление в единицах СП выражается в Ом-м. В таблицах чаще всего приводят удельное объемное сопротивление стекол при температурах 100, 250 и 350 °С. Кроме того, приводят температуру, при которой удельное объемное сопротивление стекла становится равным 100 МОм-см; условно эту температуру обозначают Тк— 100.

Способность стекол изменять электрическое сопротивление при нагревании используют для пайки с помощью токов высокой частоты. Этот метод особенно удобен для пайки и монтажа крупногабаритных стеклянных изделий. Разогрев до размягчения спаиваемые участки изделия газовой горелкой, подводят ток высокой частоты и «сваривают» детали.

Это свойство стекла всегда необходимо учитывать при изготовлении электродов, монтаже электровводов и т. п. Если в стекло впаяны металлические вводы, то они являются электродами конденсатора, где стекло — диэлектрик. На обкладках конденсатора рассеиваемая за счет диэлектрических потерь электрическая энергия переходит в тепло.

Часто напряжение тока, подаваемого на контакты, достигает десятков киловольт, а поэтому всегда существует опасность перегрева стекла между контактами. При этом стекло может стать проводником, произойдет замыкание или частичный электролиз стекла. Силикаты, входящие в состав стекла, подвергаются электролизу при наложении разности потенциалов, в результате чего нарушается однородность состава стекла, ухудшаются его свойства. Кроме того, при пропускании больших токов через вводы вдоль впаянных металлических электродов появляются пузыри, образуются трещины, нарушается вакуумная плотность спая. Признаком, по которому можно обнаружить начало электролиза, является изменение цвета спая, а в свинцовых стеклах — выделение металлического свинца на поверхности электродов.

Электролиз стекла усиливается с возрастанием разности потенциала на вводах и с увеличением температуры.

При этом стекло в результате перегрева может размягчиться и, если прибор работает при пониженном давлении, место ввода контактов деформироваться под действием атмосферного давления, возможна даже разгерметизация прибора.

Учитывая все сказанное, при монтаже прибора следует тщательно подбирать нужные сорта стекла. Чем больше диэлектрические потери, тем больше возможен перегрев. Диэлектрические потери прямо пропорциональны частоте переменного тока и произведению тангенса угла диэлектрических потерь на диэлектрическую проницаемость материала. Последнее произведение носит название коэффициента потерь. Для впаивания электродов следует подбирать стекла с наименьшим коэффициентом потерь, для использования стекла в качестве диэлектрика — с наибольшим удельным сопротивлением. Так, наибольшим электрическим сопротивлением обладают свинцовые, боросиликатные, типа «пирекс», алюмосиликатные и кварцевые стекла.

Очень важно также знать и поверхностное сопротивление стекла. Это свойство определяется состоянием поверхности стекла — загрязненности и адсорбированной пленки воды. Стекла, содержащие большое количество ионов щелочных металлов, легко сорбируют водяные пары и двуокись углерода, содержащиеся в воздухе. При этом на поверхности стекла образуется «карбонатная пленка», являющаяся проводником электричества, в результате чего поверхностное сопротивление стекла уменьшается. Поверхностное электрическое сопротивление стекла может уменьшиться и в результате загрязнения поверхности стекла частичками веществ, пыли.

Такое загрязненное с поверхности стекло делается проводником электричества, а не изолятором.

7. Газопроницаемость и обезгаживание стекол

При определенных условиях стекла обладают газопроницаемостью, т. е. газы способны диффундировать через стекло. Это свойство стекла становится заметным при разности давления по обе стороны стеклянной стенки не менее 106 торр.

Наибольшей проницаемостью через стекло обладают гелий и водород, причем скорость проникания водорода через стекла на порядок ниже, чем у гелия. Для аргона, кислорода и азота стекла можно считать непроницаемыми, так как проницаемость этих газов в 105 раз меньше проницаемости гелия.

Газопроницаемость стекол зависит от рода газа, состава стекла, температуры нагрева и толщины стенок. Чем плотнее структура стекла и чем больше молекула газа, тем меньше газопроницаемость.

Наибольшей газопроницаемостью обладает кварцевое стекло; его газопроницаемость приблизительно в 3-102 раза больше, чем других стекол. Проницаемость кристаллического кварца в 107 раз меньше, чем плавленого.

Интересно познакомиться с проницаемостью гелия через стенки колб, изготовленных из разных сортов стекла. Если при температуре 25 °С начальное давление в колбе было 1016 торр, то при тон же температуре давление повысится до 10-6 торр в колбе из плавленого кварца спустя три дня, из стекла «пирекс» — через месяц, а в колбе из известково-натриевого стекла и других стекол — лишь спустя долгое время.

Газопроницаемость уменьшается при увеличении толщины стенки и понижении температуры.

Стекла способны также адсорбировать и абсорбировать газы. Поглощение газов стеклом зависит и от вида газа, и от сорта стекла, а кроме того, от условий получения и хранения' стекла.

Растворение газов и связывание их стеклом в основном происходит в процессе его изготовления. «Насыщение» стекла водой наблюдается при длительном хранении его во влажной среде. Такая вода находится в основном в поверхностном слое и при нагревании до 450°С удаляется из него. Выделение воды при нагревании резко снижается, если стекло предварительно протравить плавиковой кислотой.

Выделение газов из стекла при нагревании можно наблюдать, например, при перепайке пламенем горелки стеклянных перетяжек на работающем под разрежением приборе. При этом вакуумно-ионизационный манометр показывает уменьшение разрежения в вакуумной системе, так как газы, содержащиеся в стекле, выделяются в откачиваемый объем. В таких случаях сначала происходит удаление воды, затем сорбированной двуокиси углерода. Подобные явления изменяют условия эксперимента и при высоких требованиях к их постоянству влияют на результаты исследований. Поэтому стеклянные детали после монтажа сложного вакуумного прибора обезгаживают. Для этого их прогревают под вакуумом при достаточно высоких температурах, но ниже температуры отжига стекла приблизительно на 100С.

Стеклянные приборы и коммуникации из стекол, работаюшие при низких давлениях, должны находиться при комнатной или более низких температурах.

**8.** Химическая стойкость

Стекло — химически довольно стойкий материал. Кислоты, за исключением плавиковой и фосфорной, практически не действуют на стекло. Однако нет таких стекол, которые бы совсем не реагировали с водой и щелочами. При длительном воздействии щелочей на стекло происходит его выщелачивание, изменение состава, вида и свойств. При действии воды происходит гидролиз стекла, в результате которого некоторое количество щелочи и других растворимых компонентов переходит в воду; их можно определить титрованием 0,01 н. НО Чем больше кислоты пошло на титрование, тем менее стойким к воздействию воды было стекло.

По отношению к действию воды стекла делят на пять гидролитических классов.

К классу I относят стекла, практически неизменяемые водой, к классу V-неудовлетворительные стекла; к классу II относятся устойчивые стекла; к классу III —твердые аппаратные; к классу IV —мягкие аппаратные стекла.

Большинство силикатных стекол, выпускаемых промышленностью, относятся к границе классов II и III или к началу класса III.

Наибольшей химической стойкостью по отношению к воде и кислым агрессивным средам обладает кварцевое стекло, но по отношению к щелочам оно тоже малоустойчиво, как и другие стекла. Например, при воздействии на кварцевое стекло концентрированной НС1 в течение 120 ч при 20°С потеря в массе стекла составляет 25 мг/см2, а при действии на то же стекло 1%-го раствора NaOH в течение того же времени и при той же температуре потеря в массе составляет 160 мг/см2.

Таким образом, химическая стойкость стекла в первую очередь определяется его составом: стекло химически более стойко с большим содержанием малорастворимых окислов алюминия, бора, цинка, свинца, магния и менее стойко с большим содержанием хорошо растворимых окислов щелочных и щелочноземельных металлов.

Однако химическая устойчивость стекла зависит и от его обработки. Так, она повышается после выдувания стекла из стекломассы, а также после отжига в печах, атмосфера которых содержит сернистый ангидрид. Это объясняется тем, что при высокой температуре между соединениями щелочных металлов, входящими в состав стекла, и газами, содержащимися в окружающей стекло атмосфере, протекает реакция, причем лишь на поверхности стекла.

Этот процесс условно называется обесщелачиванием поверхности стекла.

**9. Стеклодувные работы**

Стекла, используемые для изготовления лабораторных приборов и аппаратов, должны обладать высокой химической стойкостью, термостойкостью и в то же время должны легко обрабатываться на пламени стеклодувных горелок. В зависимости от термостойкости стекол их и классифицируют. При этом за основу принадлежности стекол к определенной группе берут коэффициент теплового расширения. Строгой классификации стекол по термостойкости не существует, но очень удобна в стеклодувном деле условная классификация стекол по термостойкости, предложенная С.К. Дуброво. Согласно этой классификации, все стекла можно разделить на четыре группы.

Первая группа — стекла, обладающие сравнительно невысокой термостойкостью. Коэффициент теплового расширения их колеблется в пределах - Ю-7 1/К в интервале 20—400°С. Такие стекла содержат 67—69% окиси кремния и 12—18% окислов щелочных металлов. К этой группе стекол можно отнести: № 23, ХУ-1, немецкое тюрингенское, Унихост, Х8, Мурано X, свинцовые стекла и некоторые другие.

Стекла этой группы сравнительно легкоплавки, поэтому обработку их следует вести очень тщательно, периодически обогревая на пламени обрабатываемые изделия. Обработку производят на «мягком» пламени горелок с небольшой добавкой кислорода, а иногда и без кислорода. Легкоплавкие стекла наиболее склонны к «расстекловыванию», т. е. во время длительного прогрева на пламени горелки из верхних слоев стекла частично «выжигаются» окислы щелочных металлов. Стекло в месте нагрева теряет прозрачность и становится мутным, а после остывания шероховатым на ощупь. Избавляются от этого «подсаливанием» пламени, для чего вводят в пламя горелки марлевый тампон, смоченный насыщенным раствором поваренной соли. Соль, оседая на расстеклованный участок размягченного стекла, возвращает ему первоначальный вид.

Особое внимание следует уделять обработке свинцовых стекол, так как при длительном прогреве в пламени они чернеют в результате восстановления металлического свинца. Чтобы этого не произошло, обработку свинцовых стекол производят в окислительной зоне пламени. Почернение свинцовых стекол может происходить и при длительном нагревании их электрообогревателями в присутствии кислорода.

Вторую группу составляют стекла с повышенной термостойкостью. Значение коэффициентов теплового расширения их лежит в пределах -107 1/К. Они содержат от 72 до 76% окиси кремния, 6—10% окиси щелочных металлов и 3—8% окиси бора. К этой группе можно отнести стекла: молибденовые, ДГ-2, Сиал, Иенатерм, и др. Стекла этой группы наиболее широко используются для изготовления приборов и вакуумных коммуникаций в цельнопаяных лабораторных установках.

В нашей стране наибольшей популярностью пользуются молибденовые стекла. Название молибденовые они получили благодаря замечательному свойству — давать вакуумноплотный спай с металлическим молибденом. Молибденовые стекла по своим химическим свойствам уступают другим стеклам: они менее стойки по отношению к кислотам, воде и щелочи. Однако они малогазопроницаемы и легко поддаются обработке. Они нашли применение в разных отраслях промышленности, например в электровакуумной. При длительном хранении в складских неблагоприятных условиях молибденовые стекла способны к кристаллизации.

Молибденовые стекла не выдерживают очень длительного нагревания в пламени, а в местах спаев могут мутнеть, приобретая коричнево-белесый или темно-коричневый оттенок. По-видимому, при высокой температуре и воздушно-кислородном дутье происходит окисление некоторых окислов металла, входящих в состав стекла. Ликвидировать помутнение невозможно, поэтому обработку такого стекла на пламени горелок следует вести быстро.

В последнее десятилетие Институтом химии силикатов и заводом «Дружная горка» разработано новое отечественное стекло ДГ-2. Стекло получило высокую оценку как по легкости стеклодувной обработки и податливости, так и по качеству изделий из него. Оно прекрасно обрабатывается на газовых горелках, обладает большей термостойкостью, чем молибденовые стекла, но меньшей, чем стекла типа «пирекс». Стекло ДГ-2 не мутнеет при длительной обработке в пламени, прекрасно спаивается с молибденовыми стеклами и стеклами Сиал и G20, стойко к щелочам, кислотам и воде.

Согласно данным С. К. Дуброво, трубки из стекла ДГ-2 выдерживают довольно большое давление и растрескиваются при следующих условиях:



Думается, стекло ДГ-2 найдет широкое применение в стеклодувных работах. По свойствам оно сходно со стеклом Сиал.

Стекла Иенатерм и G20 по термостойкости превосходят перечисленные выше; химическая стойкость их по отношению к кислотам, щелочам и воде больше даже, чем у стекол типа «пирекс», отнесенных к третьей группе. Однако обрабатывать эти стекла в пламени горелки значительно труднее, чем молибденовые, ДГ-2 и Сиал; при нагревании они довольно быстро мутнеют. Изделия из них после изготовления необходимо более тщательно и длительно обогревать на бескислородном пламени горелки, чем все остальные стекла. Иенатерм спаивается с молибденовыми стеклами и стеклом третьей группы Дюран 50 простым спаем, поэтому его часто используют как «переходное» стекло для спайки частей прибора, изготовленных из стекла второй группы, с частями прибора из стекла третьей группы.

Третья группа — стекла с высокой термостойкостью. Коэффициент теплового расширения их равен Ю-7 1/К. Обычно это высококремнеземистые малощелочные боросиликат-ные стекла типа «пирекс»: термостойкое, Симакс, Разотерм, Дюран, Гизиль и Фол-никс, Термисил, Корнинг и др.

Стекла типа «пирекс» были запатентованы в 1915—1919 гг. сотрудниками фирмы «Corning» Сулливаном и Тейлором, но в дальнейшем «пирексовые» стекла нашли широкое распространение во многих странах мира под разными названиями. Эти стекла обладают высокой химической стойкостью по отношению к воде и кислотам. Обработка таких стекол в пламени стеклодувных горелок требует высокой температуры пламени ~800°С, поэтому обработку часто производят на горелках, предназначенных для кварцевого стекла.

Некоторые «пирексовые» стекла при длительном нагревании кристаллизуются и мутнеют, на поверхности изделия появляются «морщинки». Избавиться от кристаллизации, если она произошла, практически невозможно. Так как обработку таких стекол ведут при высокой температуре, происходит выделение некоторых компонентов стекла, поверхность изделий при этом покрывается слабым белым налетом, который легко снимается при протирке изделия. Наличие налета способствует ускорению кристаллизации стекла, поэтому после подготовки заготовок из «пирек-совых» стекол, предназначенных к повторной обработке в пламени, с них следует снять белый налет, тщательно протирая поверхность чистой влажной марлей или бязью.

Несмотря на высокую термостойкость «пирексовые» стекла требуют соблюдения всех правил обработки стекол на стеклодувных и кварцедувных горелках.

Четвертая группа — особо высокотермостойкие стекла типа кварцевого, коэффициент теплового расширения их составляет 6-1071/К. Они содержат 98,9—99,9% окиси кремния.

10. Исходные материалы для стеклодувных работ

Исходным материалом для всех стеклодувных работ служат специальные стеклянные заготовки, выпускаемые стеклозаводами, — трубки разного диаметра с разной толщиной стенок. Такие трубки называют дротом. К заготовкам относятся стеклянные палочки диаметром от 10 до 20 мм, широкие цилиндры или баллоны диаметром 150—200 мм с разными очертаниями дна и разной длины, капилляры с различной толщиной стенок и разным внутренним диаметром, барометрические трубки внутренним диаметром от 2 до 4 мм, крановые трубки с толщиной стенок 4—5 мм и диаметром до 30 мм, шаровые заготовки в виде колб различной емкости с необработанными горловинами и др.

Стеклянные заготовки тщательно отбраковываются отделом технического контроля предприятия. Однако необходимо знать пороки стеклянных заготовок, которые могут оказаться незамеченными. Кроме того, некоторые из пороков могут появляться в стекле при спаивании стекол между собой, при впаивании металлов в стекло и т. д.

Пузыри в стекле могут быть технологическим браком, а могут и образоваться в результате газовыделения при впаивании металла в стекло, при выгорании загрязнений, попадающих в места спаев, и др.

Пузырь — это полость, заполненная газом. Пузыри могут быть любой формы и размеров, самые мелкие называют «мошкой». В месте, где имеется пузырь, стенки заготовки или спая всегда тоньше. При обработке в пламени горелок заготовка в этом месте может деформироваться или даже прорваться. При проверке на герметичность изделия, в стенке которого есть пузырь, всегда возникает опасность «пробоя» стенок искровым течеискателем. Поэтому заготовки, имеющие включения пузырей, лучше не использовать в работе вовсе. Если это единичный пузырь, то его можно удалить, а затем тщательно проплавить на пламени горелки это место. Изделия, в которых при изготовлении или сборе образовались пузыри, следует отбраковать.

Камни — это всевозможные твердые включения, которые попадают в стекло при его варке. Это могут быть кусочки шихты, огнеупорных материалов печей, включение крупного кварцевого песка и т. д. От камней необходимо освобождаться сразу же, вырезая данный участок заготовки, так как разогреть заготовку на пламени и вытащить камень не всегда удается в связи с большими внутренними напряжениями, возникающими в стекле в месте включения камня.

Крупка — это включение мелких зерен кварцевого песка. Крупка получается при нарушении условий варки стекла, избытке песка в шихте. Стекло с крупкой нельзя применять для стеклодувных работ.

Пена образуется при варке стекла и представляет собой включение большого числа мелких пузырьков. Пену иногда можно наблюдать на поверхности в толще стеклянных заготовок. Стекла с пеной не следует применять.

Свили образуются при варке стекла и проявляются в волнистости и слоистости заготовок. Свили заметны на глаз. Свиль — это стеклообразование, обладающее иными физическими свойствами, отличными от свойств основного стекла. Появление свилей объясняют отклонением в химическом составе стекла или местными перегревами стеклянной массы при варке. Крупные свили называют шлиром. Часто свили нельзя обнаружить невооруженным глазом. В этом случае свили обнаруживают на специальных приборах, просматривая стекло в поляризованном свете.

К недостаткам стеклянных заготовок также относят разностенность, конусность, эллиптичность, прогиб по длине трубок.

**11. Отжиг стекла**

В стекле при нагревании, охлаждении, механическом воздействии возникают внутренние напряжения. Напряжения могут быть временными и остаточными. Временные напряжения исчезают при охлаждении стекла. Остаточные напряжения остаются в стекле и значительно снижают их характеристики: резко снижается прочность стеклянного изделия, стекло делается неизотропным, т.е. свойства в разных направлениях стеклянной массы делаются разными.

Для ликвидации остаточных напряжений применяют отжиг стекла. Отжиг — это специальная термическая обработка всего стеклянного изделия, заключающаяся в нагревании до такой температуры, при которой частицы стекла становятся подвижными, но стекло еще не размягчается, и медленном охлаждении. Напряжения исчезают тем быстрее, чем меньше вязкость стекла. Например, при вязкости в 1 -1013 — 2,5-1013 П напряжения исчезают за 7—15 мин, а при вязкости в 4-104 П—за 4 ч.

Температуру, соответствующую вязкости 1-1013П, называют верхней температурой отжига. Температуру, соответствующую вязкости около 1015 П, называют нижней температурой отжига. Весь процесс отжига делится на четыре стадии.

Первая стадия — нагревание или охлаждение до температуры отжига. Если изделие имеет комнатную температуру, то его постепенно нагревают, если же оно разогрето выше температуры отжига данного стекла, то его охлаждают до температуры отжига.

Вторая стадия — выдерживание при температуре отжига ±°C до исчезновения напряжений. Чем больше размеры изделия и толщина стенок, тем длительнее выдержка его при температуре отжига.

Третья стадия — медленное охлаждение до нижней температуры отжига. Самое главное — охлаждать с достаточно малой скоростью, чтобы не возникли новые постоянные напряжения.

Верхняя температура отжига молибденового стекла находится при 535—540°С, до этой температуры его нагревают на первой стадии отжига и выдерживают; на третьей стадии это стекло медленно охлаждают до 410°С — нижней температуры отжига.

Четвертая стадия — охлаждение до комнатной температуры. При падении температуры ниже нижней температуры отжига напряжений в изделии не возникает, поэтому охлаждение на данной стадии может проходить с достаточно большой скоростью, практически со скоростью остывания печи.

Скорость нагревания на первой стадии и охлаждения на четвертой определяется размером и толщиной стенок изделий.

Для определения остаточных напряжений в стекле применяют специальные приборы — полярископы, выпускаемые промышленностью.

Отжиг стеклянных изделий проводят в специальных печах; в заводских условиях — это камерные, вагонеточные, муфельные, роликовые, циркуляционные и вертикальные печи. В условиях стеклодувных мастерских для отжига стекол применяют электрические муфельные печи. Контроль и выдержку стекла в определяемом интервале температур осуществляют при помощи регулирующих приборов.

Любая стеклодувная мастерская должна иметь большую печь для отжига крупногабаритных стеклянных изделий и обязательно несколько малых муфельных печей.