

Глава 1

УПРОЧНЕНИЕ ТВЕРДОГО СТЕКЛА

Основные свойства стекла

Изделия из стекла и стеклокомпозитов, в том числе армированных металлокордом, металлотеткой, находят все большее применение в строительных конструкциях, в машинах и аппаратах в качестве элементов различного назначения.

Основные физические и химические свойства стекол обеспечиваются их химическим составом, способом приготовления расплава, формования и доработки в твердом состоянии в условиях заводского изготовления и регламентируются при поставках.

Влияние химического состава (оксидов) стекол на их основные свойства приведено в табл. 1.

Существует необходимость и возможность проведения дополнительной упрочняющей обработки стекол вне процесса их изготовления, непосредственно в ходе их потребления в качестве машиноподелочного или строительного материала.

Основными свойствами твердых стекол, характеризующими их качество, как конструкционного материала, являются плотность, теплоемкость, теплопроводность, теплопрозрачность, теплопроводность, тепловое (термическое) расширение, термостойкость, упругость, прочность, твердость, химическая стойкость. Когда функциональное назначение конструкционного элемента из стекла требует наличия специфических оптических свойств, стекла характеризуют с помощью показателей преломления луча света, относительной прозрачности, относительного поглощения (абсорбции).

Плотность ρ – отношение массы вещества к его объему, выражается в кг/м^3 . Плотность стекол в основном зависит от их состава, главным образом от содержания оксидов тяжелых металлов (PbO, BaO).

Ниже приведена плотность некоторых стекол, кг/м^3 :

Бесцветные и цветные натрий-кальций-силикатные.....	2480-2530
Свинцовые хрустали с содержанием PbO, % :	
14-12.....	2400-2700
12-30.....	2700-3200
Бариевые хрустали с содержанием 20% BaO.....	2700-2800

Закаленные стекла имеют плотность на $80-90 \text{ кг/м}^3$ ниже, чем нормально отожженные того же состава. При повышении температуры от 20 до $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ плотность большинства технических стекол уменьшается на $6-12\%$.

1. Влияние оксидов на свойства стекол

Свойство (характеристика)	Степень влияния оксида на свойство: (+) – увеличивает; (–) – снижает; (±) – зависит от концентрации													
	SiO ₂	LiO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	BaO	ZnO	PbO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂
Температура размягчения	+	-	-	-	-	±	-	-	-	+	+	-	+	-
Вязкость	+	-	-	-	-	±	-	-	-	+	+	-	±	-
Кристаллизационная способность	+	+	-	-	+	±	-	+	-	-	+	-	-	-
Поверхностное натяжение	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+	+	-	-	-
Плотность	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
Механические свойства	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+	+	+
Химическая стойкость	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+	-	+
Термическое расширение	-	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	+	-
Термостойкость	+	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	+	-	+
Показатель преломления	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Теплоемкость c – величина, равная отношению количества теплоты, сообщенной телу (системе) при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к соответствующему изменению температуры этого тела. Теплоемкость, отнесенная к единице массы, называется удельной теплоемкостью. Размерность удельной теплоемкости – Дж/(кг·К).

Для стекол различного состава значения теплоемкости при комнатных температурах находятся в пределах 0,30-1,05 кДж/(кг·К).

С повышением температуры теплоемкость возрастает, причем тем медленнее, чем выше температура. Для области стеклования характерно большее изменение теплоемкости при изменении температуры.

Теплопроводность – теплообмен, при котором перенос энергии в форме теплоты в неравномерно нагретой среде имеет атомно-молекулярный характер. Как свойство теплопроводность характеризует способность материала передавать тепловую энергию в направлении более низких температур; размерность теплопроводности – Вт/(м·К). При высоких температурах теплота передается только в тонких (до 0,1 см) слоях стекла. При более толстом слое стекла большое влияние на теплопроводность оказывает тепловое излучение. Теплопроводность, определяемая без учета толщины образца, называется эффективной и включает в себя радиационную (лучистую) составляющую.

Теплопрозрачность характеризует прозрачность стекол для излучения в инфракрасной области спектра. Эта характеристика используется при варке и формировании изделий. Теплопрозрачность уменьшают окрашивающие оксиды (особенно CoO, NiO, FeO и CuO). С повышением содержания этих оксидов теплопередача излучением уменьшается; возрастает роль теплопроводности.

Тепловое (термическое) расширение – изменение размеров тела в процессе его нагревания при постоянном давлении – характеризуется температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) α и объемного β ($\beta = 3\alpha$). ТКЛР выражается в град⁻¹.

Наименьшим ТКЛР обладает кварцевое стекло. Компоненты, особенно Na_2O , K_2O , CaO , BaO , PbO , увеличивают ТКЛР. Значения ТКЛР стекол от $5 \cdot 10^{-7}$ (плавленый кварц) до $20 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$.

Термостойкость стекла в основном определяется ТКЛР: чем он ниже, тем выше термостойкость.

Упругость – способность тела возвращаться к своей первоначальной форме после устранения усилий, вызвавших деформацию тела. Упругость характеризуется модулями упругости E , сдвига G и коэффициентом Пуассона μ , которые выражают в Па и связаны между собой соотношением

$$E/G = 2(1 + \mu).$$

Модуль упругости – величина, равная отношению напряжения к вызванной им упругой деформации. Модуль упругости несколько повышается при замене SiO_2 на CaO , B_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , BaO , ZnO , PbO .

В зависимости от химического состава модуль упругости равен $(4,8 \div 8,3) 10^4$ Па.

Модуль сдвига (способность стекла сопротивляться деформации сдвига или скола) равен отношению касательного напряжения к углу сдвига. Модуль сдвига для стекла составляет $(2 \div 4,5) 10^4$ МПа.

Коэффициент Пуассона (отношение значений поперечной и продольной деформации тела) равен $0,11 \div 0,3$.

Прочность – свойство материалов, не разрушаясь, воспринимать те или иные воздействия (нагрузки, температурные, электрические поля и т. п.); прочность выражается в Па (МПа). Прочность характеризуется пределом прочности, при котором образец материала разрушается.

Предел прочности массивного стекла при разрыве или изгибе (в зависимости от состава и состояния поверхности) 25, при сжатии 500-800, при ударном изгибе 15-20 МПа.

Способы повышения прочности: воздушная закалка, ионообменное упрочнение в расплавах солей, нанесение на поверхность оксидно-металлических покрытий.

Твердость – сопротивление материала местной пластической деформации, возникающей при внедрении в него более твердого тела, выражается в Па. Твердость различных стекол 400-1200 МПа. Твердость определяет устойчивость стекла к абразивному повреждению при эксплуатации, имеет большое значение для механической обработки. Наиболее мягкие – свинцовые стекла, наиболее твердые – кварцевые, а также некоторые боросиликатные с содержанием B_2O_3 до 10-12%.

Ниже приведены коэффициенты твердости K для различных оксидов:

Оксид.....	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	BaO	ZnO	PbO	Na_2O	K_2O
K	0,332	0,075	0,101	0,638	0,195	0,710	0,145	0,265	0,390

Показатель преломления луча света определяют по формуле

$$n_D = \sin \alpha / \sin \beta.$$

Показатель преломления стекол, не содержащих PbO и BaO , равен 1,500-1,520; свинец- и барийсодержащих промышленных стекол – 1,520-1,580.

Чем больше длина волны падающего луча света, тем меньше показатель преломления. Луч белого (смешанного) света, входя в стекло под углом к поверхности, расщепляется на пучок расходящихся цветных лучей, т. е. подвергается дисперсии.

Химическая стойкость – способность стекла сопротивляться разрушающему действию воды, кислот и щелочных сред.

По характеру действия на стекло реагенты разделяются на две группы:

- 1) вода, растворы кислот (кроме плавиковой и фосфорной), нейтральные или кислые растворы солей (водородный показатель $\text{pH} \leq 7$);
- 2) растворы гидроксидов, карбонатов, других щелочных реагентов, плавиковая и фосфорная кислоты ($\text{pH} > 7$).

При действии на стекло реагентов 1-й группы происходит выщелачивание поверхности. Реагенты 2-й группы разрушают кремнеземистый каркас стекла. Изделия из основных промышленных стекол в основном подвергаются действию воды или разбавленных кислот сред, в связи с этим водостойкость стекол обычно определяют методом выщелачивания поверхности зерен стекла под воздействием воды или слабых растворов кислот.

Для сравнительной оценки химической стойкости (водостойкости) промышленные стекла классифицируют по гидролитическим классам, характеризующимся расходом 0,01% раствора HCl на 1 кг зерен стекла:

Класс	I	II	III	IV	V
Расход HCl, мл	до 0,1	0,1-0,2	0,2-0,85	0,85-2	2-3,5

Упрочнение термическими методами

Отжиг стекла – это регулируемое охлаждение изделий от температуры формования до температуры цеха. Режим отжига зависит от состава и свойства стекла, размеров и толщины стенок изделий. Чтобы установить режим отжига, определяют две его крайние точки, т. е. тот интервал температур, в пределах которого ослабляются и исчезают остаточные напряжения. Эти температуры соответствуют вязкости 10^{12} Па·с (высшая температура отжига) и 10^{14} Па·с (низшая температура отжига). Для построения температурной кривой отжига необходимо знать состав стекла и размеры изделий.

Для каждого вида изделий делают расчет режима отжига, т. е. определяют для данного состава стекол температуры и параметры отжига по операциям (табл. 2).

При расчете сначала вычисляют высшую температуру отжига в зависимости от состава стекла (табл. 3).

Подобрав состав, наиболее близкий к заданному, проводят корректировку высшей температуры отжига в соответствии с данными табл. 4.

Пример. Рассчитать высшую температуру отжига тарного стекла состава (%): SiO₂ 72,7; Al₂O₃ 2,5; Fe₂O₃ 0,3; CaO 6,0; MgO 4,0; Na₂O 14,5.

1. Из данных табл. 3 находят состав стекла, близкий заданному, – состав № 10. Высшая температура отжига этого состава 560 °С.

2. 1% Al₂O₃ при содержании его в стекле 0-5% повышает температуру отжига на 3 °С (см. табл. 4). В заданном составе стекла содержится 2,5% Al₂O₃. Следовательно, высшая температура отжига понизится на 1,5°С ($3(2,5-3) = -1,5$).