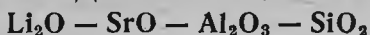


Н. А. Кашпар

МИКРОТВЕРДОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ

Стекло в последнее время находит все более широкое применение в технике как конструкционный материал, поэтому изучение зависимости микротвердости стекол от их химического состава имеет большое прикладное значение. Проведение таких работ позволяет установить некоторые эмпирические зависимости твердости стекол от состава, а это в свою очередь дает возможность сознательно синтезировать стекла различной твердости.

Изучением зависимости микротвердости стекол от состава занимались многие исследователи [1—17]. Однако работ, посвященных изучению микротвердости стронциевых стекол, сравнительно немного (6, 7, 11—14, 16). Микротвердость стекол системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и ее частных тройных никем ранее вообще не изучалась.

Варка стекол производилась в платиновых тиглях емкостью 250 мл в лабораторной силитовой печи при 1450° с выдержкой 2 ч. Сваренные стекла выработывались в плитки и тщательно отжигались. Качество отжига контролировалось полярископом. Сырьем для варки стекол служили различной квалификации реактивные материалы; кремнезем вводился через кварцевый песок.

Микротвердость стекол определялась методом микровдавливания на приборе ПМТ-3. Для измерения использовались поверхности с огневой полировкой. Твердость измерялась при нагрузках на индектор 50, 100 и 200 г. При всех нагрузках за число микротвердости принималось среднее из пяти определений.

Данная четверная система состоит из четырех тройных: $\text{Li}_2\text{O} - \text{SrO} - \text{SiO}_2$; $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

По указанным причинам [18] в настоящей статье описывается микротвердость только двух первых.

Стекла системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{SrO} - \text{SiO}_2$. Анализ экспериментальных данных показывает, что при эквимолекулярной замене Li_2O окисью стронция до остаточного содержания окиси лития в стеклах 15—20% микротвердость последних заметно повышается. При дальнейшем замещении Li_2O на SrO повышение микротвердости сменяется сначала слабым, а по мере замены все более значительным ее понижением.

Монотонное изменение плотности стекол системы при любой степени замены Li_2O на SrO свидетельствует о том, что положение катиона Sr^{2+} в структуре стекла при указанной замене не меняется. Поэтому переход от повышения микротвердости стекол при сравнительно небольшой замене Li_2O на SrO к ее понижению при замещении окиси лития 15—20% SrO можно, очевидно, объяснить не различным положением катиона стронция в структуре стекла, а образованием в стеклах системы при высоком содержании SrO менее прочных химических соединений.

С увеличением SrO за счет SiO_2 в зависимости от содержания Li_2O прибор регистрирует как повышение, так и понижение микротвердости стекол. Однако изменения эти незначительны, находятся в пределах погрешности измерений и поэтому установить действительное изменение микротвердости является весьма затруднительным. Препятствуют этому также узкие пределы содержания в стеклах кремнезема. Для большинства прозрачных стекол они составляют 55—60% и, следовательно, окисью стронция может замещаться не более 5% кремнезема. Ясно, что при такой сравнительно небольшой замене определить, в каком направлении изменяется микротвердость стекол и какова степень этого изменения, практически невозможно.

Изменение микротвердости при замещении SiO_2 окисью лития зависит от содержания в стеклах SrO . Если последней содержится до 25%, то замена SiO_2 на Li_2O понижает микротвердость стекол; при более высоком содержании SrO названная замена, как ни странно, несколько повышает это свойство стекол.

Наблюдаемые выше изменения микротвердости являются следствием одновременного изменения в стеклах двух окислов: повышения содержания одного за счет уменьшения количества другого. Более желательно знать влияние на микротвердость стекол каждого окисла в отдельности. Рассмотрим это влияние.

С повышением содержания SiO_2 от 55 до 60% микротвердость стекол при всех соотношениях $\text{Li}_2\text{O} : \text{SrO}$ возрастает, за исключением соотношений 3 : 7 и 2 : 3, когда она практически от количества SiO_2 не зависит.

Более сложно влияет на микротвердость стекол введение окиси стронция. В стеклах с высоким содержанием Li_2O добавление SrO до 15% заметно повышает твердость стекол; при соотношении $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O} = 7 : 3$ некоторое повышение их твердости наблюдается лишь при введении 20—25% SrO . При содержании Li_2O менее 15% даже очень высокие концентрации SrO вызывают не увеличение, а более или менее заметное понижение микротвердости стекол.

Сложное влияние оказывает также окись лития. При соотношении $\text{SiO}_2 : \text{SrO} = 3 : 2$ введение Li_2O до 15% вызывает повышение твердости стекол; при соотношении 7 : 3 твердость практически не зависит от содержания Li_2O ; введение свыше 20% Li_2O значительно снижает микротвердость стекол при любых соотношениях SiO_2 и SrO .

Стекла системы обладают сравнительно высокой микротвердостью. При погрузке на индектор 200 г она составляет 557—660 кг/мм^2 , в то время как микротвердость оконного стекла, замеренная при тех же условиях, лежит в пределах 450—500 кг/мм^2 . Объясняется это малым размером радиуса иона лития (0,6 Å) по сравнению с ионом натрия (0,95 Å). Поэтому ион лития имеет относительно большой заряд и высокое электростатическое поле. Указанные особенности иона лития способствуют созданию уплотненной структуры стекла и, следовательно, возрастанию микротвердости. Наиболее высокую микротвердость имеет стекло состава (мол.%): Li_2O 15, SrO 30 и SiO_2 55.

Стекла системы $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. При замещении Al_2O_3 окисью стронция микротвердость стекол несколько понижается. Исключение составляют лишь стекла, содержащие 57,5% SiO_2 , твердость которых при указанной замене немного возрастает.

С увеличением содержания SrO за счет SiO_2 микротвердость стекол, напротив, заметно повышается. Однако это повышение не является монотонным, более того, оно почти закономерно чередуется с небольшими промежуточными понижениями. Так, при увеличении содержания SrO за счет SiO_2 с 30 до 35% микротвердость стекол повышается, при дальнейшей замене 2,5% SiO_2 на SrO (стекла варилась и изучались по сетке через 2,5%) она немного понижается, при следующей замене снова повышается, затем опять понижается и т. д. Но

несмотря на промежуточные скачки, микротвердость стекол в целом с заменой SiO_2 окисью стронция слегка возрастает. Названные выше скачки можно объяснить многими причинами, но одной из главных, на наш взгляд, является неоднородность стекол.

Известно, что бесщелочные силикатные стекла, к которым относятся и стекла данной системы, имеют сравнительно высокую вязкость. В связи с этим процессы гомогенизации в таких стеклах во время варки полностью не завершаются и, как следствие, стекла получаются неоднородными.

Важное значение имеет также примерно одинаковое влияние на микротвердость стекол окислов стронция и кремния, густая сетка изучаемых стекол и достаточно высокая погрешность измерений. Все это приводит к скачкам микротвердости стекол системы вообще и при замене кремнезема окисью стронция в частности. Закономерное же чередование в ее изменении — это не что иное, как проявление элемента случайности.

В случае замены SiO_2 на Al_2O_3 микротвердость стекол почти всегда возрастает. Наблюдаемые отклонения от закономерности незначительны и находятся в пределах ошибки измерений.

Рост микротвердости можно объяснить упрочнением каркаса стекла за счет замены в нем некоторого количества ионов кремния ионами алюминия, имеющими с кислородом более прочные связи.

Такова картина изменения микротвердости стекол при одновременном изменении двух компонентов системы. Рассмотрим влияние на микротвердость каждого окисла в отдельности.

С повышением содержания SiO_2 микротвердость стекол при любых соотношениях Al_2O_3 и SrO заметно уменьшается. Это опровергает существующее мнение о том, что твердость высококремнеземистых стекол с увеличением содержания SiO_2 всегда растет. При увеличении глинозема микротвердость стекол всегда повышается, причем более значительно при равных содержаниях SiO_2 и SrO и малозаметно при сильном преобладании окиси стронция.

Зависимость микротвердости стекол от содержания SrO довольно сложна. Она более проста лишь при значительном преобладании SiO_2 над Al_2O_3 ; с увеличением SrO до 42% микротвердость стекол всегда возрастает. Следовательно, при эквимолекулярной замене SiO_2 на SrO и SrO на Al_2O_3 микротвердость стекол всегда несколько повышается.

Микротвердость стекол системы изменяется в узких пределах и составляет 628—683 $кг/мм^2$. Это можно объяснить примерно одинаковым влиянием на микротвердость входящих в систему окислов и малыми пределами их изменения в стеклах.

Наиболее высокую микротвердость имеет стекло состава (мол. %): SrO 42,5, Al₂O₃ 15 и SiO₂ 42,5.

На основании сказанного можно сделать вывод, что ни один из окислов систем Li₂O — SrO — SiO₂ и SrO — Al₂O₃ — SiO₂ не оказывает монотонного влияния на микротвердость стекол. Отсюда следует, что ни о какой «аддитивности» микротвердости этих стекол от входящих в них окислов и их содержания не может быть и речи; влияние окислов на микротвердость зависит не только от их содержания, но и от соотношения между другими компонентами стекла.

Такой вывод полностью согласуется с результатами других исследований [6, 16], поэтому можно с полным основанием утверждать, что это не исключение, а правило, справедливое для всех стекол.

Стекла системы Li₂O — SrO — Al₂O₃ — SiO₂. За основание тетраэдра, образуемого четырехкомпонентными составами, принята система Li₂O — SrO — SiO₂, за вершину — Al₂O₃. В системе изучено шесть разрядов с постоянным содержанием Al₂O₃, соответственно равным 5, 10, 15, 20, 25 и 30%. Стекла с более высоким содержанием Al₂O₃ в процессе выработки кристаллизуются.

Микротвердость стекол данной системы, как и системы Li₂O — SrO — SiO₂, при замещении Li₂O окисью стронция заметно повышается. Но это повышение имеет некоторые особенности. Во-первых, микротвердость стекол растет менее заметно. Если в системе Li₂O — SrO — SiO₂ при увеличении SrO за счет Li₂O с 15 до 30% микротвердость стекол повышается на 90—100 $кг/мм^2$, то в разрезе с 5% Al₂O₃ настоящей системы при такой же замене она возрастает лишь на 40—60 $кг/мм^2$, причем с увеличением Al₂O₃ рост микротвердости постепенно замедляется. Во-вторых, повышение микротвердости продолжается дольше, т. е. до меньшего остаточного содержания Li₂O в стеклах, которое составляет примерно 10—15%. При замене его окисью стронция повышение сменяется сначала слабым понижением, а при замещении последних 5% Li₂O на SrO происходит даже заметное падение микротвердости стекол.

Подобные изменения микротвердости наблюдаются и при замещении SiO₂ окисью стронция; отличие состоит лишь в том, что в этом случае твердость стекол растет при любой степени замены.

С увеличением Li_2O за счет SiO_2 микротвердость стекол изменяется очень сложно: повышения сменяются примерно такими же понижениями, и поэтому установить какую-либо закономерность в ее изменении не представляется возможным.

При замещении SiO_2 и Li_2O окисью алюминия микротвердость стекол всегда заметно повышается.

Изменение микротвердости в случае замены SrO окисью алюминия зависит от содержания в стеклах окислов кремния и лития. Микротвердость стекол, содержащих до 50—55% SiO_2 и 20% Li_2O , почти во всех случаях замены несколько возрастает. При одновременном увеличении SiO_2 и Li_2O повышение микротвердости чередуется с понижением, и наблюдаемые при меньшем их содержании закономерности в изменении твердости стекол окончательно нарушаются.

Проследить влияние на микротвердость каждого окисла в отдельности, к сожалению, невозможно, ибо в четырехкомпонентных стеклах, синтезированных по методу замещения, с изменением содержания одного из окислов соотношение между другими окислами также изменяется.

Из трех описанных систем наиболее высокую микротвердость имеют стекла данной системы. При нагрузке на индектор 200 г она лежит в пределах 531—791 кг/мм^2 . Это можно объяснить благоприятным влиянием на микротвердость стекол всех окислов системы и прежде всего окиси алюминия. Сказанное хорошо иллюстрируется следующими данными.

Разрезы системы с содержанием Al_2O_3 , %	Пределы изменения микротвердости, кг/мм^2
5	552—713
10	531—747
15	621—749
20	567—766
25	621—771
30	737—791

Наиболее высокую микротвердость имеет стекло состава (мол. %): SiO_2 30, Al_2O_3 30, SrO 20 и Li_2O 20.

Широкие пределы изменения микротвердости в отдельных разрезах и системы в целом объясняются большим диапазоном синтезированных в системе составов стекол.

Наиболее твердые стекла могут быть успешно использованы для изготовления подшипников, подпятников и опорных призм в часах и других приборах точной механики, как абразивный материал и т. д.

Многие исследователи указывают на прямую зависимость между микротвердостью и температурой размягчения стекол. Некоторые из них [17, 18] доказали существование такой зависимости экспериментально. Представляло интерес проверить справедливость этой зависимости применительно к нашим стеклам. С этой целью наряду с измерением микротвердости определялась температура начала размягчения стекол. Результаты исследований изображены на рис. 1.

На оси абсцисс обозначены номера стекол, на оси ординат отложены значения их микротвердости при нагрузках 50, 100 и 200 г и температура размягчения стекол T_p .

Анализируя рисунок, нетрудно заметить, что некоторое сходство между кривыми микротвердость — состав и температура размягчения — состав действительно существует. Более четко оно обнаруживается между кривыми несложных, трехкомпонентных стекол, особенно если микротвердости их замерены при высоких нагрузках (100, 200 г).

Выводы

Ни в одной из изученных систем не обнаружено аддитивности микротвердости от входящих в ее окислов, так как микротвердость зависит не только от содержания данного окисла, но и от соотношения между другими компонентами стекла.

Между микротвердостью и температурой размягчения стекол существует прямо пропорциональная зависимость. Она тем четче, чем проще состав стекла.

Наиболее твердые стекла могут иметь широкое применение для изготовления подпятников, подшипников и опорных призм часовых механизмов и других приборов точной механики, образивных кругов, порошков и др.

Литература

1. Н. К. Дергев. Некоторые механические свойства поверхностного слоя стекла, докт. дисс. Л., ЛТИ, 1951.
2. А. П. Августиник, А. Е. Федорова. ЖПХ, 1953, т. 26, стр. 925—930.
3. Г. И. Кешишян, М. Б. Эпельбаум. «Стекло и керамика», 1959, № 8, стр. 9.
4. О. К. Ботвинкин, С. А. Демичев. «Стекло», 1964, № 2, стр. 15—21.
5. Ю. В. Рогожин и др. Тр. ВНИИС, 1955, № 3.
6. А. А. Аппен. Некоторые общие закономерности изменения свойств силикатных стекол в зависимости от их состава, докт. дисс. Л., ЛТИ, 1953.
7. L. I. Ainsworth. Soc. glass techn., Ber., 1954, Vol. 38, p. 479—507.

8. И. И. Китайгородский, С. И. Сильвестрович, Г. А. Элерн. Тр. МХТИ, вып. 27, 1959, стр. 23.
9. О. К. Ботвинкин, Х. Г. Ярокер. «Стекло», 1966, № 3, стр. 17—21.
10. Ф. К. Алейников. ЖТФ, 1957, вып. 12, № 27.
11. А. Petzold, F. Wishmann, V. Hennig. Soc. glass techn., Ber., 1961, № 2.
12. F. Wishmann, A. Petzold. Silikattechnik, 1960, Bd. 11, № 4.
13. Ф. К. Алейников, Р. Б. Паулявичюс, В. А. Спилжис. Тр. АН Лит. ССР. сер. Б-2(29), 1962, стр. 69—93.
14. Ф. К. Алейников. «Стекло», 1957, № 3.
15. Ф. К. Алейников, В. А. Спилжис, ДАН СССР, 1961, т. 141, вып. 3.
16. А. М. Крипский. Канд. дисс. Минск, БПИ, 1962.
17. С. И. Сильвестрович. В сб.: Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1967, стр. 263.
18. М. А. Безбородов, Н. А. Кашпар. ДАН БССР, 1966, т. 10, № 3, стр. 162—165.