

Оптическое стекло



СТЕКЛО

Что такое стекло?

Гай Плиний Старший, знаменитый философ и историк античного мира, живший в I веке после Р.Х., описывает такой случай. Однажды, в очень давние времена, финикийские купцы везли по Средиземному морю груз добытой в Африке природной соды. На ночлег они высадились на песчаном берегу и стали готовить себе пищу. За неимением под рукой камней, они обложили костер большими кусками соды. Поутру, разгребая золу, купцы обнаружили чудесный слиток, который был тверд, как камень, горел огнем на солнце и был чист и прозрачен как вода. Это было стекло.

До сих пор нет достоверных сведений о том, каким именно путем возникло на земле стеклоделие. И, тем не менее, легенда, рассказанная Плинием, не содержит в себе ничего невероятного. Присутствие золы сгоревшего топлива, мелких известковых ракушек, обычно содержащихся в морском песке, и наличие ветра могли создать необходимые для варки стекла условия в отношении, как химического состава, так и возможности достижения на костре достаточно высокой температуры. Несомненно, то, что человек научился вырабатывать стекло – этот замечательный материал, сыгравший выдающуюся роль в развитии нашей культуры, – очень давно, несколько тысяч лет назад. Исключительное значение стекла в нашей жизни объясняется его замечательными свойствами, резко отличающимися его от всех известных нам материалов.

Только стекло является носителем одновременно двух свойств, выраженных в предельно высокой степени, – прозрачности и химической устойчивости. В этом секрет «незаменимости» стекла как материала, почти во всех случаях его применения. Известно, что, несмотря на очень большую давность существования стеклоделия на земле, оконное стекло научились делать лишь к концу средневековья.

Каков же состав стекла?

Главной составной частью стекла, входящей в него в наибольшем количестве и определяющей все его типичные свойства, является кремнезем. Кремнезем представляет собой очень прочное химическое соединение одного атома кремния с двумя атомами кислорода.

Насколько велико значение этого соединения в природе, можно судить по тому, что оно составляет около 60 % земной коры.

Природные или искусственные вещества, в состав которых входит кремнезем, называются силикатами. Помимо горных пород, к ним относится обширный ряд искусственных материалов, производство которых сейчас, составляет самостоятельные отрасли народного хозяйства, как, например, фарфорофаянсовое производство, производство огнеупорных материалов, кирпича, вяжущих веществ, стеклоделие.

Кремнезем вводится в состав стекла в виде кварцевого песка. В стекловарении используются только самые чистые разновидности кварцевого песка, в которых обычное количество загрязнений не превышает 2–3 %. Особенно нежелательно присутствие железа, которое, встречаясь в песках даже в таких ничтожных количествах, как десятые доли процента, окрашивает стекло в неприятный зеленоватый цвет. Принимая во внимание, что железо также очень распространенный элемент на земле, – становится понятным, что избежать его в песках не очень легко и что высококачественные чистые отложения стеклопромышленных кварцевых песков встречаются в природе не так уж часто.

Основные химические элементы и соединения, входящие в состав стекол

- Кремнезем SiO_2
- Сода Na_2CO_3
- Силикаты (соли кремниевой кислоты: белая глина, асбест, полевой шпат)
- Артокремниевой H_4SiO_4
- Метакремниевой H_2SiO_3
- Угольная кислота
- Карбонаты (соли угольной кислоты)
известняк CaCO_3
- (гидрокарбонаты)
сода Na_2CO_3
- Шихта (песок + известняк + сода) $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Кремнезем вводится в состав стекла в виде кварцевого песка. В стекловарении используются только самые чистые разновидности кварцевого песка, в которых обычное количество загрязнений не превышает 2–3 %. Особенно нежелательно присутствие железа, которое, встречаясь в песках даже в таких ничтожных количествах, как десятые доли процента, окрашивает стекло в неприятны

Стекло можно сварить из одного песка, не прибавляя к нему никаких других веществ. Однако, для этого нужна очень высокая температура (выше 1700°C). Получение таких высоких температур в печах промышленного типа связано с большими трудностями. Тугоплавкость песка, являющаяся причиной всех трудностей при попытках сварить из него стекло, может быть значительно ослаблена прибавлением некоторых веществ. Так, например, если примешать к песку соду, то стекло можно сварить при температуре на 200–300°C более низкой. Расплав при этом получится менее вязкий, будет успешно освобождаться от пузырей и позволит с удобством формовать из него изделия вполне удовлетворительного внешнего качества. Плавка при этом может производиться в обыкновенных топливных печах, огнеупорный материал будет работать в нормальных условиях и хорошо сохраняется. Однако, сваренное при этих условиях стекло растворимо в воде и приготовленные из него изделия быстро разрушаются на воздухе под действием атмосферной влаги. Вполне очевидно, что такой материал не может быть использован для изготовления стеклянных изделий. Растворимое стекло находит себе широкое применение, например, в мыловаренной промышленности, в лакокрасочном деле, в текстильном и бумажном производствах, в дорожном строительстве, при проведении подземных выработок, для пропитки и1088 рыхлых грунтов с целью их уплотнения, при изготовлении крупных строительных блоков и т.д.

Если составить не двухкомпонентную смесь, образующую растворимое в воде стекло, а трехкомпонентную смесь, называемую стекольщиками «шихтой», состоящую из песка, соды и известняка или мела, то получим стекло, вполне удовлетворительное по всем своим свойствам. Известняк и мел – это горные породы, имеющие одинаковый химический состав, способные в ряде случаев заменять друг друга. Обе породы принадлежат к числу весьма распространенных на земле.

Что же происходит в шихте, когда она подвергается действию высоких температур? Сода и известняк (или мел) представляют собой карбонаты, т.е. соли угольной кислоты. Под влиянием жара печи они будут диссоциировать, или распадаться, с выделением газообразной углекислоты, которая удалится из печи вместе с продуктами горения – дымом. При этом от соды в шихте останется окись натрия, а от известняка (или мела) – окись кальция. Эти два окисла, соединившись с кремнеземом песка, и образуют стекло. Натриево-кальциевый состав стекла является самым обычным, самым распространенным химическим составом стекла, присущим, по меньшей мере, девяти десятым всего выплавляемого на земном шаре стекла.

Итак, в состав стекла, помимо кремнезема, должно войти минимум два вещества: окись натрия и окись кальция. Но оказывается, что вместо окиси натрия можно с успехом ввести окись калия, а вместо окиси кальция – окись магния, окись свинца, окись цинка или окись бария. Кроме того, часть кремнезема можно заменить некоторыми другими веществами, например, борной или фосфорной кислотой. Наконец, в каждом стекле содержится небольшое количество глинозема, попадающего из стенок стекловаренного сосуда, всегда в какой-то очень небольшой степени распространяющихся в расплавленном стекле. Все эти вещества, участвуя в различных количественных сочетаниях, дают стекла с очень разными свойствами.

Изучив влияние каждого из перечисленных окислов металлов на то или иное свойство стекла, в какую сторону и насколько он это свойство изменяет, можно, варьируя состав стекла, изменять его свойства в желаемом направлении. Известно, например, что борная кислота, вводимая в стекло взамен щелочей, понижает коэффициент теплового расширения стекла и, следовательно, делает его более устойчивым к резким температурным скачкам; поэтому бор вводят в стекло, предназначенное для изделий, которые будут подвергаться внезапным изменениям температуры.

Специалисты знают, что свинец сильно увеличивает показатель преломления стекла, а поэтому вводят большое количество свинцового сурика в шихту хрусталя, из которого предполагается изготавливать художественные граненые изделия, главная красота которых заключается в многоцветной игре преломляющегося света. Известно, что щелочи повышают растворимость стекла. Поэтому в стекле, предназначенном для изготовления химической посуды, стараются довести содержание щелочей до минимума. Таким образом, несмотря на ограниченное количество окислов, вводимых в состав стекла, можно, варьируя в разумных пределах их количественное соотношение, сильно изменять свойства стекла. Наглядное представление о химическом составе стекла и веществах, его образующих, дают примерные составы некоторых типичных промышленных стекол, приведенные в табл. 1.

Этот перечень рецептов можно увеличить в десятки раз. Одни оптические стекла охватывают собой несколько сот сортов, из которых каждый обладает какими-то особенными свойствами и имеет свой состав, отличающий его от всех других стекол.

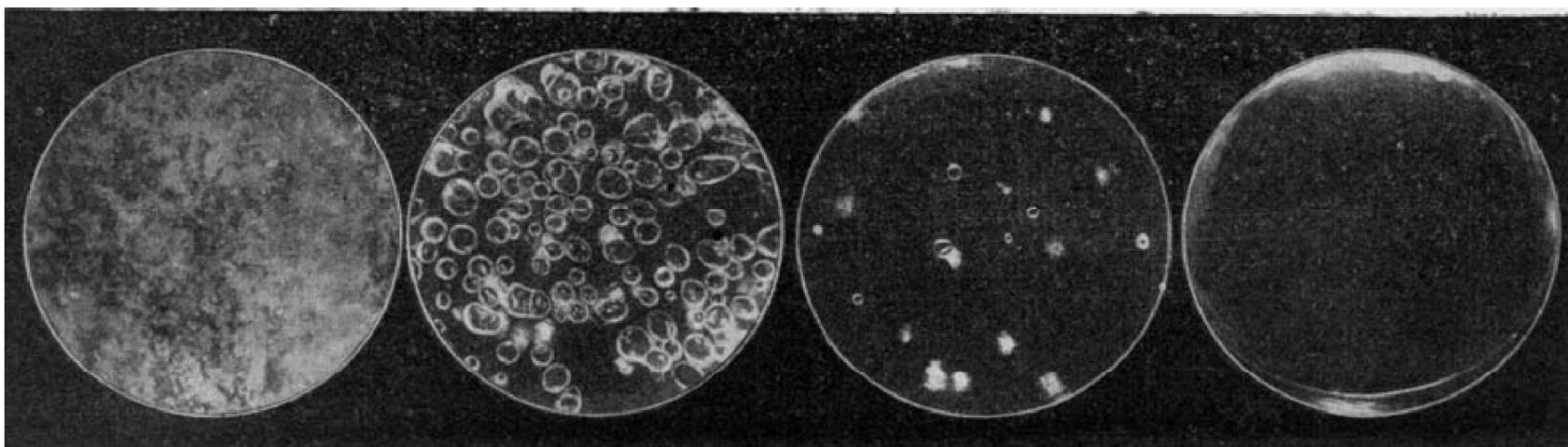
Таблица 1.

Примерные составы некоторых типичных
промышленных стекол, %

Тип стекла	Крем незе м	Бор ный анги дрит	Гли ноз ем	Окись натри я	Окись калия	Окись кальц ия	Окись магни я	Окись свинц а	Окись бария	Окись цинка
Оконное	72	-	2	14	-	9	3	-	-	-
Бутылочное	70	-	3	17	-	8	2	-	-	-
Хрусталь	56	-	-	-	11	-	-	33	-	-
Лабораторное	85	9	2	4	-	-	-	-	-	-
Оптическое	34	13	3	-	-	-	-	-	40	4

В шихте при высокой температуре первой плавится щелочь, после чего в ней начнут растворяться зерна кварца и известняка, вступая между собой в химическое соединение с образованием различных, растворенных друг в друге силикатов. В результате по истечении нескольких часов при температуре около 1400–1500°С получается расплав, в котором уже не остается ни одной крупинки исходных материалов. Этим заканчивается первая стадия варки стекла, называемая «проваром шихты». Расплав представляет собой прозрачное вещество и уже может быть назван стеклом, так как при охлаждении он сохранит свою прозрачность и не будет обнаруживать признаков кристаллического строения, присущего всем исходным материалам, входившим в шихту. Однако, этот расплав еще недостаточно однороден, чтобы из него можно было бы формовать изделия. В нем еще громадное количество пузырьков и так называемых «свилей» – нитеобразных потоков. Пузырьки бывают разной величины – от одного сантиметра до сотых и даже тысячных долей миллиметра в диаметре. Самые мелкие из них называются «мошкой». Пузырьки наполнены воздухом и газами, находящимися в продуктах горения, а также выделяющимися из шихты при диссоциации ее компонентов под влиянием высоких температур. Удаление пузырьков из расплава благодаря его большой вязкости представляет собой очень трудную задачу, не всегда удающуюся до конца. Вид проб, последовательно извлекаемых из расплава по мере протекания процесса стеклообразования и характеризующих разные стадии варки стекла

Вид проб из расплава на разных стадиях варки стекла

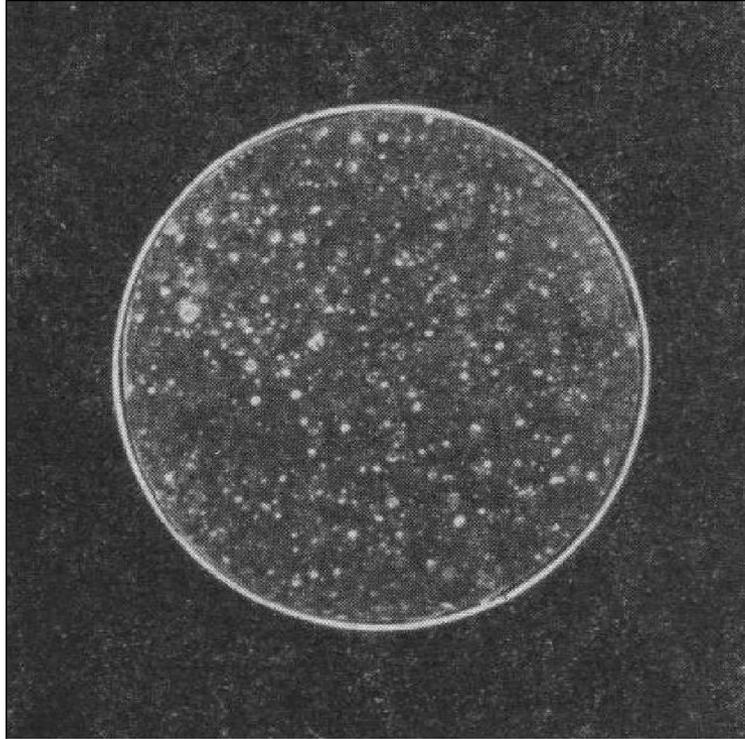


При недостаточно хорошей перемешанности расплава в стекле наблюдаются свили – видимые границы двух соседних участков стекла неодинакового состава, которые являются признаком недостаточной однородности его. Вид свилей наблюдаемых в стекле



Аналогичную картину свилистости можно наблюдать в стакане чая, когда в нем растворяется кусок сахара. При этом легко заметить клубок нитевидных потоков, который будет подниматься над сахаром до тех пор, пока сахар не растает и чай не будет, как следует, перемешан ложкой.

Для удаления из расплавленного стекла пузырьков и свилей его необходимо выдержать в течение нескольких часов при высоких температурах. Этот второй этап варки стекла называется «осветлением». По мере того, как расплав будет разогреваться, его вязкость будет уменьшаться, что облегчит удаление пузырей, т.е. скорость их подъема в жидкости обратно пропорциональна ее вязкости, и поможет устранению свилей, так как расплав будет лучше перемешиваться. Последнее обстоятельство объясняется тем, что на процесс перемешивания влияют три фактора: во-первых, конвекционные потоки, которые всегда возникают в подогреваемой жидкости (более теплые, более легкие слои жидкости поднимаются, а более холодные, более тяжелые опускаются); во-вторых, диффузия, т.е. способность жидкостей и газов проникать друг в друга при соприкосновении; в-третьих, поднимающиеся в стекломассе в период осветления пузырьки. Все эти три фактора действуют гораздо активнее в более подвижных, менее вязких жидкостях, а поэтому и перемешивание стекломассы будет успешнее, чем выше ее температура. Когда главная масса пузырей и свилей удалена, можно считать, что период осветления успешно завершен. Тогда приступают к третьему этапу варки стекла, называемому «студкой». На этом этапе осуществляют осторожное охлаждение стекломассы до той температуры, при которой она примет необходимую для последующего процесса формования вязкость (или густоту). Охлаждение должно быть очень осторожным, поскольку нередко при охлаждении хорошо сваренное стекло, бывшее совершенно беспузырным, вдруг наполняется бесчисленным количеством мошки – до нескольких тысяч пузырей в одном кубическом сантиметре, называемой «вторичной мошкой». Вид стекла, насыщенного мелкими пузырями (мошкой), показан на рисунке ниже.



Доказано, что совершенно чистое, беспузырное стекло может содержать в себе очень много газов, объем которых в несколько раз превышает объем самого стекла. Эти газы либо образуют с компонентами стекла какие-нибудь определенные соединения, либо просто физически растворены в стекле подобно тому, как газы растворяются в воде. Такое «зараженное» газами стекло представляет во время варки большую опасность: достаточно, чтобы одна миллионная часть незримо заключенных в стекле газов выделилась в виде мельчайших пузырьков, чтобы все стекло, безупречное по качеству, было приведено в полную негодность.

Этап варки стекла является самой ответственной операцией стеклоделия, определяющей важнейшие количественные и качественные показатели производства, сопряженной с очень сложными физико-химическими явлениями силикатообразования, протекающими в чрезвычайно трудной для экспериментального исследования обстановке. Жидкая стекломасса, раскаленная до 1500°C и содержащая 15–20 % расплавленных щелочей, представляет собой исключительно агрессивное в химическом отношении вещество. Из какого же материала должен быть сделан предназначенный для варки стекла сосуд, стенки которого могли бы выдерживать долговременное соприкосновение с таким поистине чудовищным растворителем? Таким материалом оказалась глина. Люди пять тысяч лет пользуются ею для варки стекла и, по существу, ничем лучшим ее до сих пор не заменили.