

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Нові склоподібні матеріали і методи їх синтезу Хімія склоподібних матеріалів

Навчальний посібник

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра
за освітньою програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла
та полімерних і композиційних матеріалів»
спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Укладачі: М.М. Племянніков, Н.В. Жданюк

Електронне мережне навчальне видання

Київ
КПІ ім. ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО
2024

УДК 666.1.01(075.8)

ПЗ8

Укладачі: *Плем'яніков Микола Миколайович*, канд. техн. наук, доц.
Жданюк Наталія Василівна, канд. техн. наук

Рецензент *Єфімова В.Г.*, канд. тех. наук, доцент, доцент кафедри фізичної хімії
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Відповідальний редактор *Спасьонова Л.М.*, канд. хім. наук, доцент

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 4 від 01.02.2024 р.)
за поданням Вченої ради Хіміко-технологічного факультету
(протокол № 12 від 26.12.2023 р.)*

ПЗ8 **Нові склоподібні матеріали і методи їх синтезу.** Хімія склоподібних матеріалів [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня магістра за освіт. програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів» спец. 161 Хімічні технології та інженерія / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: М.М. Плем'яніков, Н.В. Жданюк. – Електрон. текст. дані (1 файл). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. – 74 с.

УДК 666.1.01(075.8)

Навчальний посібник «Нові склоподібні матеріали і методи їх синтезу. Хімія склоподібних матеріалів» містить теоретичний матеріал, питання для самоконтролю та список рекомендованої літератури. Посібник рекомендований студентам, які проходять підготовку за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів», за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

У посібнику розглянуті особливості хімії склоподібних матеріалів: особливості будови та властивості силікатних, боратних, фосфатних стекл, а також галогенідних та халькогенатних стекл. Велика увага у роботі приділена компонентам стекл особливої функціональності. Також посібник містить контрольні запитання після кожної теми теоретичного матеріалу.

Навчальний посібник також може бути корисний для фахівців та інженерно-технічних працівників підприємств з виробництва скла та кераміки.

Реєстр. № НП 23/24-282. Обсяг 3,5 авт. арк.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Берестейський, 37, м. Київ, 03056
<https://kpi.ua>

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
Розділ 1. Скловидний кремнезем. Кварцове скло	6
1.1. Особливості структури скловидного кремнезему	6
1.2. Класифікація, властивості і методи виготовлення кварцового скла	7
1.3. Експлуатаційні властивості кварцових стекол	9
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 1</i>	13
Розділ 2. Силіцій і оксидні стекла	14
2.1. Силікатні стекла	14
2.2. Оксиди лужних металів в силікатному склі	16
2.3. Гідроген в силікатному склі	19
2.4. Оксиди двовалентних металів II групи і IV групи (Pb)	21
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 2</i>	25
Розділ 3. Елементи III групи	27
3.1. Бор	27
3.1.1 Ліквіація в лужних боросилікатних стеклах	31
3.1.2 Двофазні стекла в натрієвоборосилікатній системі	33
3.1.3 Пористі стекла	34
3.2 Алюміній	35
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 3</i>	37
Розділ 4. Елементи IV групи	39
4.1. Германій	39
4.2. Титан, цирконій, станум, гафній	39
4.2.1. Двоокиси металів IV групи у якості склоутворювачів	40
4.2.2. Двоокиси металів IV групи у якості глушників скла	40
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 4</i>	41

Розділ 5. Елементи V групи	42
5.1. Фосфор	42
5.2. Арсен, стибій, бісмут	45
5.3. Ванадій, ніобій, тантал	46
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 5</i>	46
Розділ 6. Елементи VI групи	48
6.1. Елементи основної підгрупи (сульфур, селен, телур)	48
6.2. Елементи побічної підгрупи (молібден, вольфрам)	53
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 6</i>	53
Розділ 7. Елементи VII групи (флуор, хлор, бром, йод)	54
7.1. Галогени, як функціональні компоненти	54
7.2. Галогени як склоутворювачі	55
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 7</i>	58
Розділ 8. Компоненти стекол особливої функціональності	60
8.1. Оксиди елементів змінної валентності	60
8.2. Барвники	61
8.3. Знебарвлювачі	64
8.4. Люмінесцючі речовини	65
8.5. Коагулятори і стабілізатори	65
8.6. Соляризатори	66
8.7. Компоненти фоточутливих стекол	66
8.8. Компоненти дозиметричних стекол	67
8.9. Компоненти радіаційно-стійких стекол	67
8.10. Компоненти напівпровідникових стекол	67
8.11. Парамагнетики і феромагнетики	68
8.12. Поверхнево-активні речовини	68
8.13. Освітлювачі	68
8.14. Глушители, кристалізатори, нуклеатори, люстри	69
8.15. Оксиди рідкоземельних елементів	69

<i>Запитання для самоконтролю до розділу 8</i>	70
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	71
Предметний покажчик	72

ВСТУП

Склоподібні матеріали мають аморфну структуру з включеннями кристалічної фази. Такі матеріали характеризуються наявністю тривимірної хаотично побудованої решітки з поліедрів. Як правило, це тетраедри або гексаедри. Ці поліедри утворюють певні позитивно заряджені атоми (катіони) шляхом асоціації навколо себе негативно заряджених атомів (аніонів). Таким чином, елементи, що започатковують утворення склоподібного матеріалу, можуть бути названі склоутворювачами. Такі елементи, що здатні утворити склоподібний матеріал, називають склоутворювачами. Таке тлумачення дещо відрізняється від спрощеного підходу, коли, наприклад, в силікатних стеклах склоутворювачем вважають SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 тощо. В склі не існує молекули певних речовин, але оксиди SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 здатні утворити тривимірні каркаси. Аналогічно використовується поняття оксидів-модифікаторів: Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 тощо.

Таким чином, ці два типи оксидів власне і утворюють хаотичну решітку скла. Така інтерпретація може вважатися слушною для технологічних розрахунків рецептури шихт, вибору сировинних матеріалів. Але наукову сутність склоподібного стану вона не висвітлює. Стекла, що утворюються (формально) оксидами мають назву оксидних стекол. Наприклад: силікатні, боратні, фосфатні.

Дещо інша ситуація у так званих безоксигенних стеклах. Це халькогенідні і галогенідні стекла. В халькогенідних стеклах склоутворювачами є елементи: S, Se, Te. В галогенідних — F, Cl, Br, I. Тут, на відміну від оксидних стекол, назву скло набуває відповідно до виду аніона, наприклад: селенідне скло, флуоридне скло.

В склад скла часто вводять деякі елементи і їх сполуки, які не приймають суттєвої участі в будові скла. Зазвичай, вони вводяться у скло в невеликій кількості, але суттєво впливають на перебіг процесів скловаріння, і головним чином, — на кінцеві властивості скляних виробів. Це в першу чергу квантово-оптичні, електро-фізичні, магнітні тощо. Їх умовно назвемо «функціональними».

В склі теоретично можуть бути присутні практично всі елементи Періодичної системи хімічних елементів. На рис. 1 показані такі компоненти за запропонованою класифікацією.

Період	РГД	Група												
		A I B	A II B	A III B	A IV B	A V B	A VI B	A VII B	A VIII B	VIII	B			
1	1	H Гідроген										He Гелій	2	
2	2	Li Літій	Be Берилій	B Бор	C Карбон	N Нітроген	O Оксиген	F Флуор				Ne Неон	10	
3	3	Na Натрій	Mg Магній	Al Алюміній	Si Силіцій	P Фосфор	S Сулфур	Cl Хлор				Ar Аргон	18	
4	4	K Калій	Ca Кальцій	Sc Скандій	Ti Титан	V Ванадій	Cr Хром	Mn Манган	Fe Ферум	Co Кобальт	Ni Нікель			
	5	Cu Купрум	Zn Цинк	Ga Галій	Ge Германій	As Арсен	Se Селен	Br Бром	Kr Криптон					
5	6	Rb Рубідій	Sr Стронцій	Y Ітрій	Zr Цирконій	Nb Ніобій	Mo Молибден	Tc Технецій	Ru Рутеній	Rh Родій	Pd Паладій			
	7	Ag Аргентум	Cd Кадмій	In Індій	Sn Станум	Sb Стибій	Te Телур	I Йод	Xe Ксенон					
6	8	Cs Цезій	Ba Барій	La Лантан	Hf Гафній	Ta Тантал	W Вольфрам	Re Реній	Os Осмій	Ir Іридій	Pt Платина			
	9	Au Аурум	Hg Меркурій	Tl Талій	Pb Плюмбум	Bi Бісмут	Po Полоній	At Астат	Rn Радон					
7	10	Fr Францій	Ra Радій	Ac Актиній										

58 Ce Церій	59 Pr Празеодим	60 Nd Неодим
-------------------	-----------------------	--------------------

Модифікатор
 Склоутворювач
 Функціональний компонент

Рис. 1. Періодична система хімічних елементів і сучасне склознавство

Варто зазначити, що деякі з них можуть відігравати подвійну роль.

Розділ 1. Скловидний кремнезем. Кварцове скло

1.1. Особливості структури скловидного кремнезему

Структура скловидного кремнезему підпорядковується моделі Захаріасена. Основною структурною одиницею скловидного кремнезему, як і кристалічного, є кремнекисневий тетраедр. Будова цих тетраедрів в скловидному кремнеземі є однаковою, що обумовлює її ближній порядок. Тетраедри поєднані між собою через всі чотири вершини і утворюють нескінчену тривимірну сітку.

Відмінності в структурі відбуваються за рахунок зміни кутів між сусідніми тетраедрами. Окрім того, додаткове розупорядкування може вноситися внаслідок можливості обертання тетраедрів навколо зв'язків Si–O–Si. Дальній порядок в розташуванні атомів в скловидних структурах відсутній. Кут $\angle\text{Si–O–Si}$ може змінюватися від 120 до 180°.

1.2. Класифікація, властивості і методи виготовлення кварцового скла

Кварцове скло — це однокомпонентне скло, що складається з одного компонента SiO₂. Іншими словами, це затверділий розплав кремнезему. Одержують кварцове скло плавленням чистих природних кремнеземистих сполук — гірського кришталю, жильного кварцу, кварцових пісків. Особливо чисте кварцове скло виготовляють із синтетичного силіцій(IV) оксиду, який одержують з галогенопохідних силіцію або деяких кремнійорганічних сполук.

Кварцове скло відрізняється від усіх інших відомих стекол винятковими фізико-хімічними властивостями, завдяки яким воно практично незамінне у ряді галузей техніки і приладобудуванні. Кварцове скло підрозділяють на непрозоре і прозоре. З непрозорого кварцового скла виготовляють різноманітну великогабаритну кислототривку і термостійку апаратуру, труби, деталі для скловарних печей і склоплавильні посудини.

Прозоре кварцове скло, у свою чергу, поділяється на технічне, оптичне і особливо чисте. З технічного скла виготовляють лабораторний посуд і прилади для хімічного синтезу, оглядові люки для літальних апаратів, високотемпературних камер і реакторів. Оптичне скло призначають для виготовлення деталей різних оптичних приладів, оболонок інтенсивного джерела світла та інше. З особливо чистого кварцового скла виготовляють оптичні світловоди, різні деталі і пристрої для напівпровідникової техніки і радіоелектроніки.

Кварцове скло має ряд властивостей, які обумовлюють його застосування:

- надзвичайні оптичні властивості (найнижчий серед силікатних стекол показник заломлення, прозорість в ультрафіолетовій і близькій інфрачервоній областях);

- низький коефіцієнт термічного розширення;
- висока температура плавлення і розм'якшення;
- висока хімічна стійкість;
- невелика щільність і висока твердість;
- висока міцність на розрив і на стиск;
- значний опір тепловому удару;
- високі питомий електричний опір і діелектрична міцність.

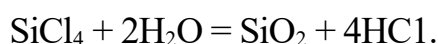
Основними методами одержання кварцового скла є електротермічний, газополуменевий, плазмовий та парофазний.

За електротермічним методом отримання кварцового скла використовуються вакуумні електропечі, у яких плавиться кварцова крупка.

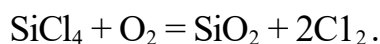
За газополуменевим методом крупка природного або синтетичного кварцу з певною швидкістю подається на поверхню розплаву кремнезему, розігріту факелом воднево-кисневого полум'я. Температура факела може сягати 2100–2200°C. Крапельки, що утворюються при цьому, розтікаються на поверхні розплаву і швидко охолоджуються. Отримане таким способом кварцове скло має шарувату структуру.

Особливістю плазмового методу одержання кварцового скла є використання факела високочастотної плазми замість воднево-кисневого полум'я.

Для отримання кварцового скла парофазним методом в якості вихідної речовини використовують є леткий тетрахлорид силіцію (SiCl_4). Існує два варіанти такого синтезу. Перший зводиться до високотемпературного гідролізу SiCl_4 у факелі воднево-кисневого полум'я:



Основу другого методу становить високотемпературне окислювання SiCl_4 киснем у факелі високочастотної плазми:



Синтез скла за першою реакцією відбувається в атмосфері, що містить велику кількість води. Аерозольні частки SiO_2 легко взаємодіють із нею, у результаті чого таке паросинтетичне скло містить велику кількість гідроксильних груп (OH^-), які обумовлюють інтенсивне поглинання світла в інфрачервоній області спектра. Для одержання безгідроксильного кварцового скла синтез ведуть за другою реакцією.

1.3. Експлуатаційні властивості кварцових стекол

До основних експлуатаційних характеристик кварцових стекол відносяться оптичні, термічні, механічні, електричні властивості та хімічна стійкість.

Унікальність оптичних характеристик кварцових стекол полягає в тому, що вони можуть мати найбільшу для силікатних стекол прозорість в ультрафіолетовому і ближньому інфрачервоному діапазоні. Прозорість у видимому діапазоні електромагнітного випромінювання також дуже висока, але вона не робить кварцове скло винятковим у порівнянні з іншими оптичними силікатними стеклами.

Як відомо, силікатні стекла практично непрозорі для ультрафіолету. Границя короткохвильового пропускання лежить біля 0,4 мкм. У кварцових стекол вона може зміщуватися в область до $\sim 0,15$ мкм.

На рис. 2 показані спектри пропускання кварцових стекол в інфрачервоній області з різною концентрацією груп OH^- .

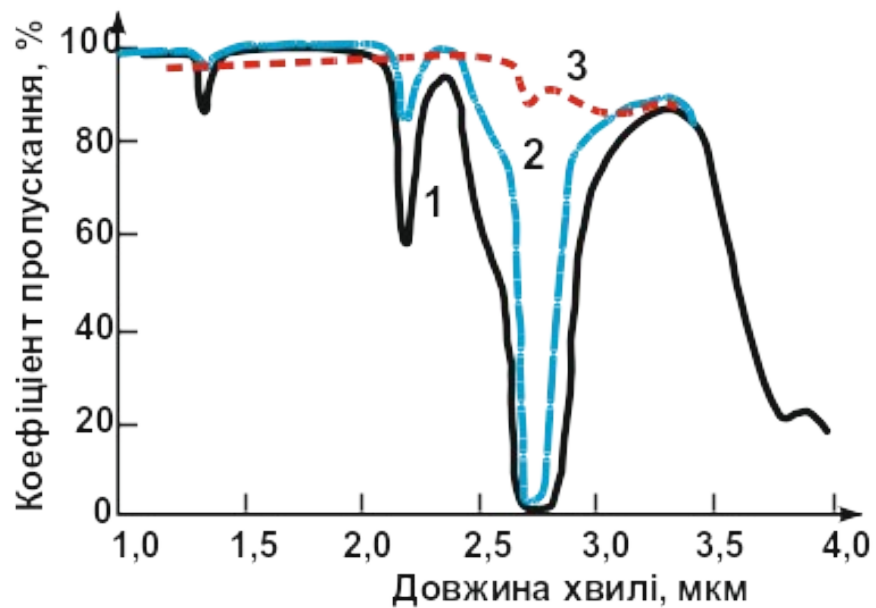


Рис.2. Пропускання кварцових стекол в інфрачервоній області залежно від наявності ОН-груп (у рядку 1- 2- 3 кількість ОН-груп убуває)

Класифікація кварцових оптичних стекол заснована на їх прозорості в тому або іншому діапазоні електромагнітного випромінювання. Це і обумовлює область їх застосування.

В залежності від методу одержання кварцові стекла можуть мати різні оптичні властивості і, відповідно, різні області застосування. Так, скло марки КУ (рис. 3) є оптичним склом, прозорим в ультрафіолетовій і видимій областях спектра, без смуг поглинання в інтервалах довжин хвиль від 170 до 250 нм, з інтенсивною смугою поглинання в інтервалі довжин хвиль від 2600 до 2800 нм.

Виготовляється методом високотемпературного синтезу з тетрахлориду силіцію дуже високого ступеню чистоти. Застосовується в напівпровідниковій техніці, виробництві особливо чистих речовин, атомній енергетиці, оптичному приладобудуванні, астрооптиці, силовій оптиці.

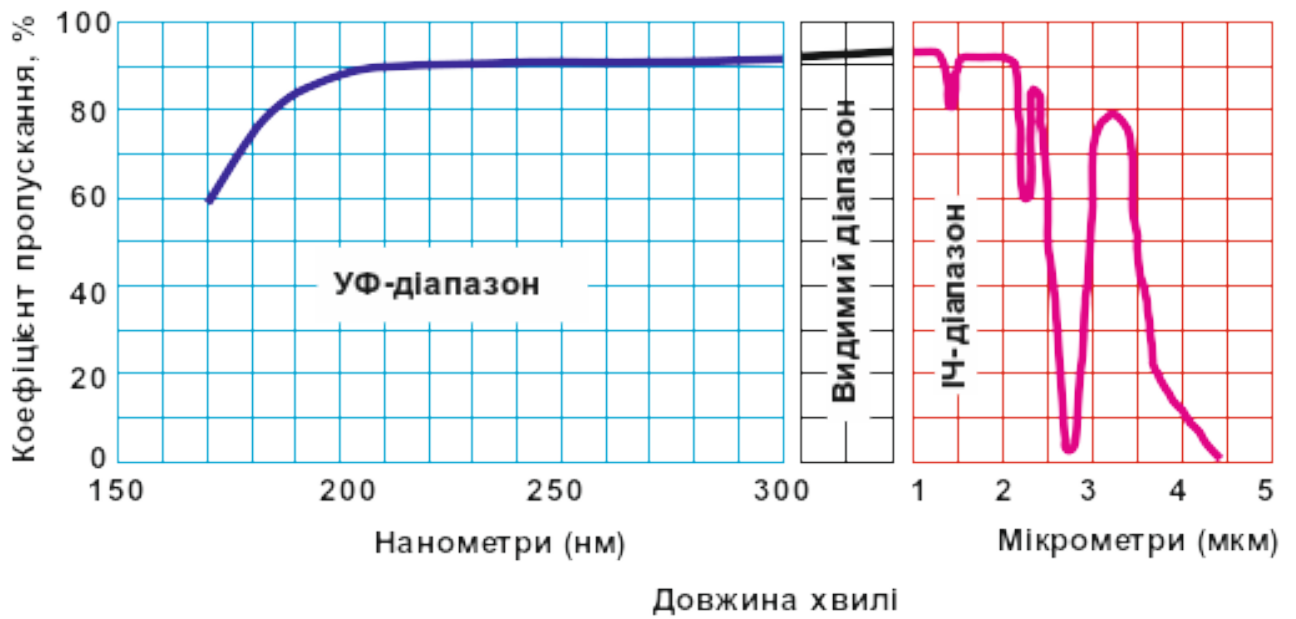


Рис.3. Спектр пропускання стекол марки КУ

Скло марки КВ — прозоре у видимій області спектра, з помітними смугами поглинання в УФ- і ІЧ- діапазоні. Основний акцент робиться на прозорість у видимому діапазоні (рис. 4).

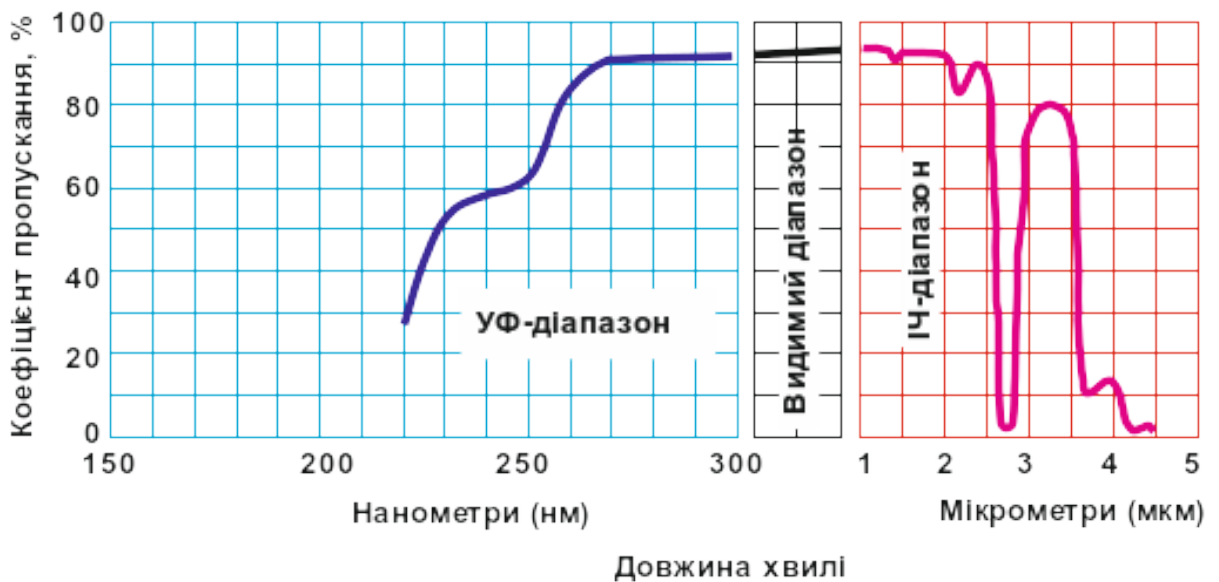


Рис. 4. Спектр пропускання стекол марки КВ

Скло марки КІ є оптичним склом прозорим в ультрафіолеті, видимій і ближній інфрачервоній області спектра. Основна перевага — висока прозорість у ближньому інфрачервоному діапазоні (рис. 5).

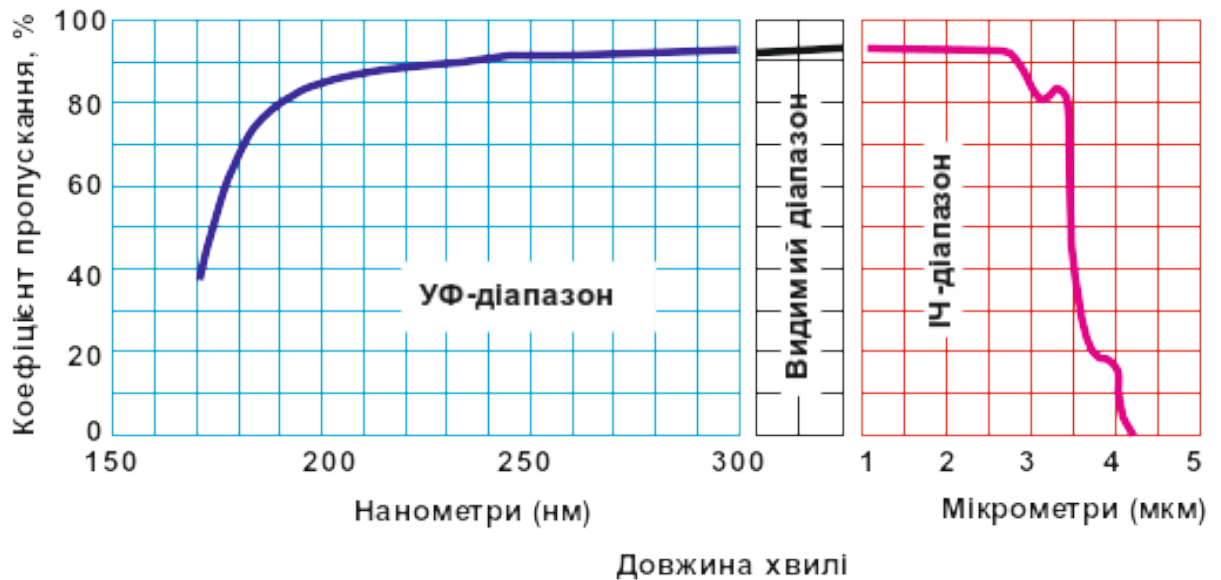


Рис. 5. Спектр пропускання стекол марки КІ

Іншою найважливішою оптичною характеристикою кварцового скла є показник заломлення, який є найнижчим серед усіх силікатних стекол. В діапазоні видимого світла із збільшенням довжини хвилі він зменшується від ~1,47 до 1,45.

Серед термічних характеристик кварцового скла однією із найважливіших є коефіцієнт термічного розширення. Воно має мінімальний коефіцієнт розширення. Температурний коефіцієнт лінійного розширення в діапазоні 20–1000°C дорівнює $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Вкрай низьке значення обумовлює надзвичайну термостійкість кварцового скла.

Кварцове скло має найвищу температуру початку розм'якшення (1500°C). Більшість звичайних стекол починають розм'якшуватися при 550–700°C. Через це кварцові стекла мають найвищу температуру експлуатації — 950°C (при тривалій експлуатації) і 1200°C — при короткочасній експлуатації). Максимальна робоча температура для звичайних силікатних стекол не перевищує 400–500 °C.

Кварцове скло дуже тугоплавке, до того ж він, на відміну від інших силікатних стекол характеризується дуже високою в'язкістю розплаву (рис. 6).

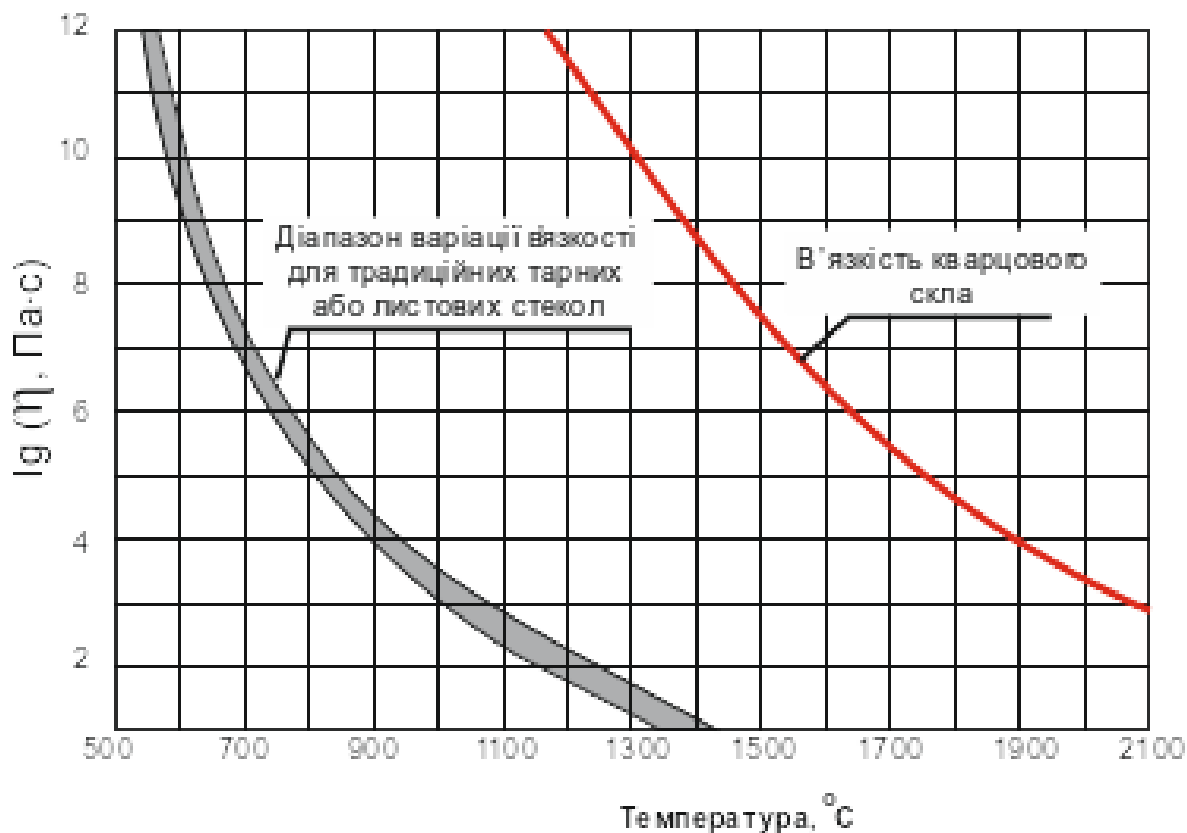


Рис. 6. Температурна залежність в'язкості кварцового скла і традиційних стекол

Однією з важливих характеристик кварцового скла є його хімічна стійкість. Стосовно реагентів 1-ї групи: води, кислот (окрім HF), нейтральних і кислих розчинів солей — серед силікатних стекол кварцове скло не має собі рівних. Стосовно реагентів 2-ї групи — лужних розчинів, кварцове скло протистоїть гірше.

Окремо серед властивостей кварцових стекол стоїть кристалізаційна здатність. Ймовірність кристалізації визначає умови і тривалість експлуатації виробів із кварцового скла при високих температурах. Кристалізація, як правило, починається з поверхні і поширюється вглиб зразка. Продуктом кристалізації кварцових стекол є високотемпературний кристобаліт.

Залежно від режиму експлуатації виробів, кристалізація може відігравати подвійну роль. Якщо вироби експлуатуються в безперервному режимі (температура не опускається нижче 1000°C), то утворення твердого шару кристобаліту на поверхні виробів сповільнює або зовсім припиняє їх деформацію, що дозволяє збільшити тривалість і температуру експлуатації виробів. У цих умовах кристалізація відіграє позитивну роль.

При експлуатації виробів у періодичному режимі (з періодичним охолодженням до температур істотно нижчих 1000°C) кристалізація виробів призводить до їх швидкого виходу з ладу. У цих випадках кристалізація є небажаним явищем.

Запитання для самоконтролю до розділу 1

1. Яка структура скловидного кремнезему відповідно до теорії Захаріасена?
2. Перерахуйте властивості кварцового скла.
3. Назвіть основні методи одержання кварцового скла.
4. Поясніть спектри пропускання стекол марки КУ, КУ, КІ.
5. Опишіть термічні властивості кварцового скла.
6. Порівняйте температурні залежності в'язкості кварцового скла і традиційних стекол.
7. Поясніть, чим обумовлене висока хімічна стійкість кварцового скла.
8. Охарактеризуйте кристалізаційну здатність кварцового скла в різних умовах експлуатації.

Розділ 2. Силіцій і оксидні стекла

2.1. Силікатні стекла

Виробництво чистого скловидного кремнезему (кварцового скла) пов'язане із серйозними технологічними ускладненнями, тому що це можливо лише в умовах дуже високих температур. Останньою обставиною в першу чергу і пояснюється необхідність додавання до SiO_2 інших більш легкоплавких компонентів у виробництві силікатних стекол. Вирішальні переваги силікатних

стекло обумовлені їхньою дешевизною і широкою економічною доступністю, відмінною хімічною стійкістю в найпоширеніших хімічних реагентах і газових середовищах, високою твердістю, порівняльною простотою промислового виробництва.

У багатьох подвійних силікатних системах (рис. 7) при плавленні відбуваються процеси ліквідації, тобто спостерігається рідинна незмішуваність.

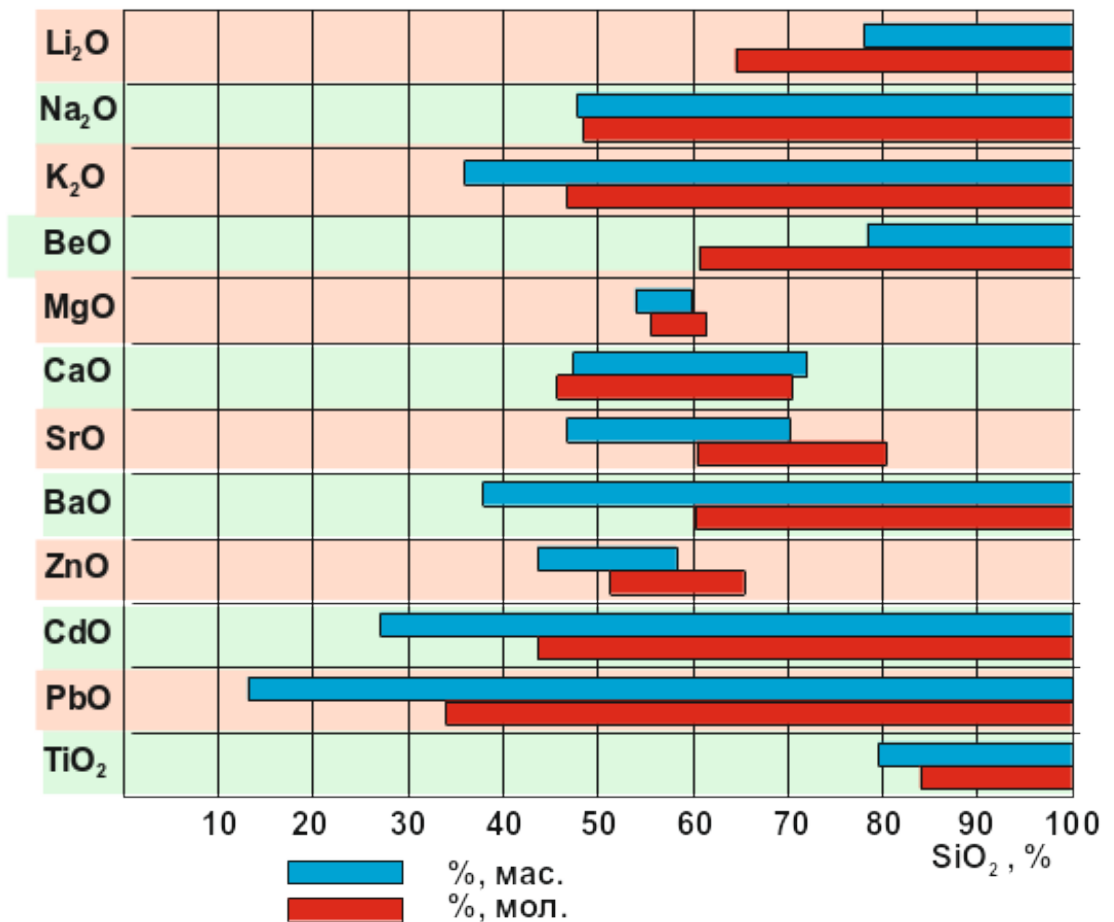


Рис. 7. Области склотворення в подвійних силікатних системах

Системи, що утворюють ліквідації в розплавленому стані, непридатні для одержання однорідних стекло. По вищому вмісту SiO₂ області склотворення або доходять до 100% SiO₂, або граничать із областями ліквідації в розплавах. У лівій частині області склотворення граничать із областями розплавів, що швидко кристалізуються. Нижні границі значною мірою умовні, тому що залежать від швидкості охолодження.

Склоутворюючі склади з подвійних систем за рідкісним винятком (PbO–SiO₂, Na₂O–SiO₂) не знаходять застосування в практиці через високу схильність їх до кристалізації, низькі технологічні характеристики та інше. Промислові стекла синтезуються, як правило, на основі складних систем, що містять від трьох до десяти і більше компонентів.

Закономірності в зміні властивостей силікатних стекол обумовлені утворенням немісткових атомів кисню, які знижують зв'язаність розплаву. Структуру силікатного скла можна розглядати як сітку із силіцій-кисневих тетраедрів з випадковими обривами, які обумовлюють утворення немісткових атомів кисню. Кожний немістковий атом кисню повинен бути зв'язаним із прилеглим іоном лужного металу, щоб забезпечити локальну електричну нейтральність. Ці іони лужних металів займають порожнечі в структурній сітці і зменшують вільний об'єм структури. Концентрація немісткових атомів кисню збільшується, а місткових атомів кисню знижується пропорційно концентрації оксиду лужного металу, доти, поки зберігається сітка.

Таким чином, у силіцій-кисневих тетраедрах можуть бути два типи атомів оксигену: містковий і немістковий. Містковий оксиген належить тетраедру наполовину (n/2), немістковий — повністю (n/1). Тетраedr, що містить немістковий оксиген, здобуває негативний заряд, який дорівнює числу немісткових атомів оксигену (рис. 8).

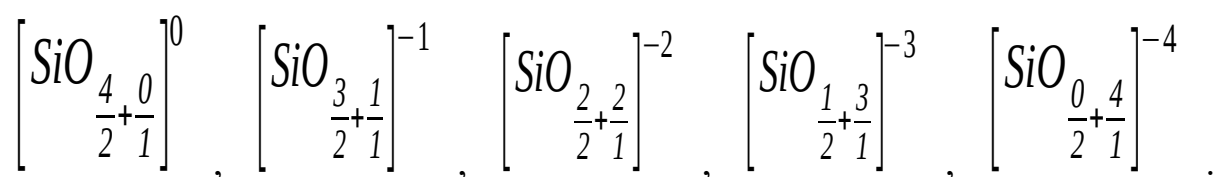


Рис.8. Зв'язаність структури характеризується концентраціями всіх п'яти груп

Додавання іонів-модифікаторів призводить до розупорядкування сітки скла і появи немісткових атомів оксигену (рис. 9).

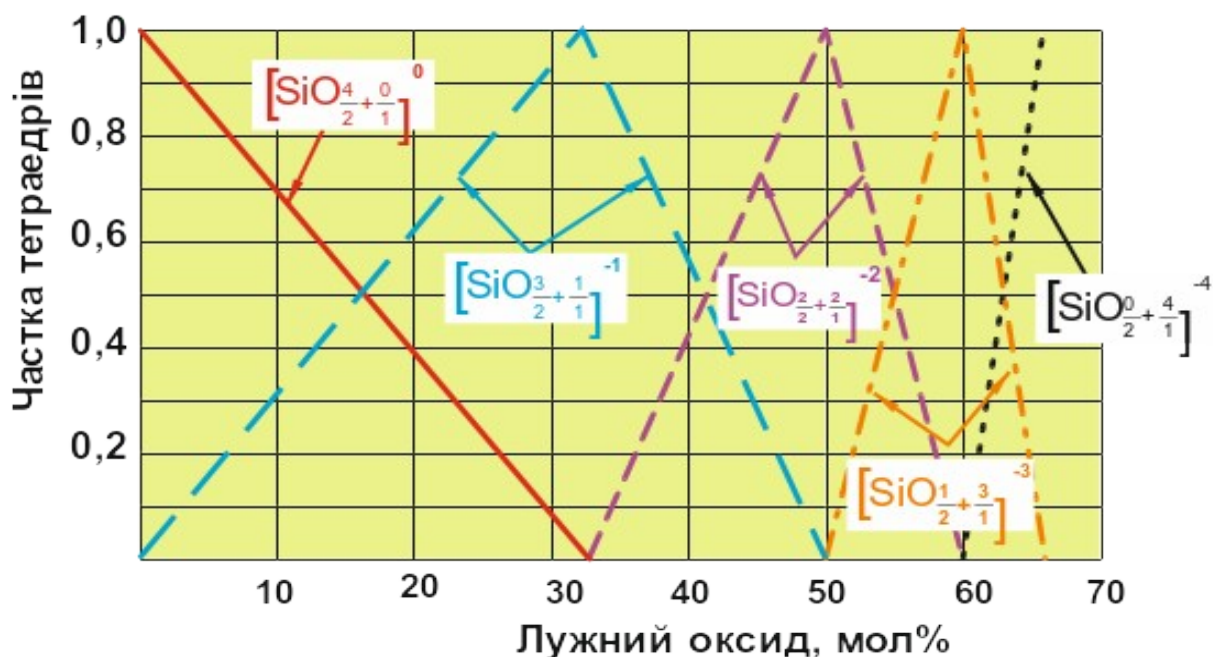


Рис. 9. Вплив вмісту лужного оксиду на відносні теоретичні концентрації структурних груп в лужносілікатних стеклах

Додавання, наприклад, оксиду лужного металу призводить до перебудови структури (на зазначеній схемі — зліва на право).

Якщо припустити, що перехід до чергової структури відбувається після повного завершення формування попередньої структури, то можна розрахувати частку тих або інших тетраедрів у сітці скла як функцію вмісту оксиду лужного металу.

2.2. Оксиди лужних металів в силікатному склі

Добавка до кремнезему лужних оксидів викликає утворення немісткових атомів кисню і зниження зв'язаності структури. Таке зниження зв'язаності призводить до швидкого і монотонного зменшення в'язкості при малих добавках оксиду лужного металу до SiO_2 . При значному збільшенні концентрації лужного оксиду його вплив на в'язкість зменшується, і при вмісті R_2O більше 10–20 мол. % вплив стає досить слабким.

Натрій оксид Na_2O , як найбільш дешевий, входить до складу більшості промислових стекол, включаючи багатотоннажне виробництво тарного і листового скла. Калій оксид K_2O також широко застосовується в промислових стеклах, особливо оптичного скла і кришталю. Літій оксид Li_2O використовують у виробництві технічних ситалів. Оксиди рубідію і цезію в практичному склоробстві не використовуються.

Силікатні системи, як правило, характеризуються монотонною зміною багатьох властивостей залежно від вмісту Me_2O . З підвищенням вмісту лугів у подвійних системах $\text{Me}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в'язкість, хімічна стійкість, електроопір монотонно зменшуються, а діелектричні втрати і коефіцієнт самодифузії іона Me^+ ростуть.

Правило радіуса. Вплив оксидів лужних металів на властивості скла у багатьох випадках виявляється можливим зв'язати з радіусом іонів Me^+ (правило радіуса).

В ряду іонів лужних металів від Li до Cs має місце суттєве зростання розміру іона. Оскільки ці іони займають порожнечі між силіцій-оксигенних тетраєдрів, то розмір цих іонів впливає на будову скла і, як наслідок, опосередковано, — на деякі властивості. Водночас із збільшенням радіуса зменшується потенціал катіона Z/R і сила поля катіона Z/R^2 . Таким чином ці фактори є взаємозв'язаними і обумовлюють всі ефекти, що підпадають під правило радіуса.

- Додавання до кремній(IV) оксиду іонів-модифікаторів призводить до заповнення порожнеч. Це перешкоджає вигину зв'язків і, отже, підвищує КТР. КТР бінарних лужно-силікатних стекол росте в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$.
- Властивості, обумовлені міграцією лужних іонів Me^+ (дифузійна рухливість, електропровідність, діелектричні втрати) залежать від розміру іонів. Чим більше розмір іона, тим важче відбувається дифузія, тим менше електропровідність і діелектричні втрати.
- Чітко залежить від радіуса іонів Me^+ і схильність систем $\text{Me}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ до кристалізації. Відзначається зниження кристалізаційної здатності разом зі збільшенням іонного радіуса компонента, що додається. Так, наприклад,

добре відома висока кристалізаційна здатність літієвих стекол і мала — калієвих.

- Інші властивості (хімічна стійкість, мікротвердіст) перебувають у чіткій залежності від радіуса іонів Me^+ . Швидше всього руйнуються в хімічних реагентах калієвосилікатні стекла, тоді як літієвосилікатні стекла найбільш стійкі.

Показники заломлення лужно-силікатних стекол збільшуються з ростом вмісту оксиду лужного металу.

Полілужний ефект. Встановлені закономірності можуть різко змінюватися при переході до стекол, що містять водночас два — три види лужних іонів лужних металів.

В'язкість розплавів, що містять два і більше оксидів лужних металів, менше в'язкості розплавів, що містять окремі лужні оксиди в тих же молярних концентраціях. Ця аномалія має спеціальну назву — *полілужний ефект*.

Всупереч розумінням про вплив радіуса катіонів на їхню рухливість, коефіцієнт дифузії натрію в калієвосилікатному склі менше коефіцієнта дифузії калію в тім же склі. У цьому випадку великий іон K^+ рухається швидше іона Na^+ , що має менший радіус. Таким чином, лужні іони одного виду роблять різкий гальмуючий вплив на рух лужних іонів іншого виду.

До числа властивостей, що відчутно сприймають присутність двох лугів, відноситься і хімічна стійкість. Таким чином введення невеликої кількості другого лужного оксиду, навіть за рахунок кремнезему, може служити засобом підвищення хімічної стійкості стекол.

На практиці іонний обмін атомів лужних металів використовують для зміцнення стекол, створюючи в поверховій області стискаючий шар. Якщо іон-модифікатор скла заміщається більшим іоном із зовнішнього джерела, то через різницю в їхніх об'ємах відбувається значне напруження стиску в поверхневій зоні. Такий процес, називаний *зміцненням в результаті іонного обміну* або *хімічним модифікуванням*, може викликати дуже великі поверхневі напруження — до 300–400 МПа. Для більшості промислових стекол зміцнення іонним

обміном засновано на заміні в склі іонів натрію на іони калію із сольового розплаву.

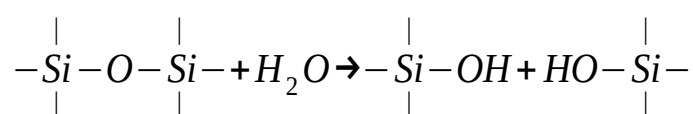
Введення до складу стекол одночасно трьох лугів робить подальший сприятливий вплив на їхні властивості.

2.3. Гідроген в силікатному склі

Елемент гідроген — аналог лужних металів. Якщо в практиці склоробства можливо говорити про роль, наприклад, натрій оксиду, то за аналогією можна говорити про роль гідрогену оксиду, або в спрощеній термінології — води. Точно як немає в склі, власне, молекул Na_2O , так і немає як таких молекул H_2O . Наявність катіонів лужних металів і катіона гідрогену (протона) свідчить про той або інший ступінь деполімеризації силіцій-оксигенної сітки. Ці катіони, особливо маленький протон гідрогену, асоційовані біля немісткових атомів оксигену. Таким чином, гідроген у склі у зв'язаному стані переважно перебуває у вигляді ОН-груп.

Силікатні розплави можуть розчиняти і у подальшому міцно втримувати у своєму складі воду. Кількість цієї води, у принципі, дуже мала, але з нею в деяких випадках неможливо не рахуватися.

Для склоутворюючих розплавів гідроксильні групи є універсальним плавнем. Таким чином, на скловаріння значно впливають компоненти, з якими в розплав вводиться вода, яка знижує в'язкість оксидного розплаву. Вода може бути уведена за допомогою H_3BO_3 , NaOH , глинистих мінералів, а також шляхом зволоження вихідної шихти перед її завантаженням у піч або зміни складу пічної атмосфери. В результаті цього збільшується парціальний тиск парів води в паливній суміші. Ось чому гідроксильні групи виявляються в більшості стекол. Утворення груп ОН при взаємодії скла з водяною парою може бути описано наступною реакцією:



Розчинність води в силікатних стеклах вище, ніж у чистому кварцовому склі. У бінарних системах $\text{Me}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ розчинність зростає з підвищенням вмісту лугів. При цьому залежність практично лінійна. Чим більший радіус катіона, тим вище, за інших рівних умов, розчинність води (рис.10).

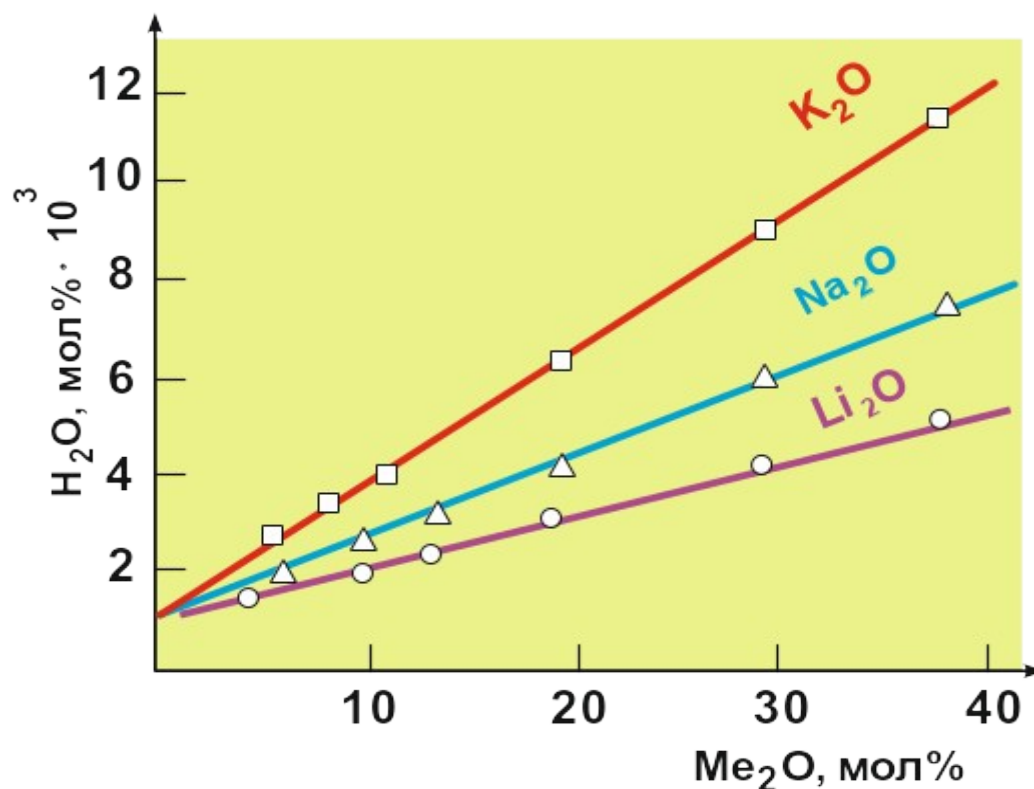


Рис. 10. Розчинність води в залежності від вмісту оксидів лужних металів і радіусів їх катіонів

Таким чином, у багатокомпонентних силікатних стеклах може міститися значно більша кількість розчиненої води, ніж у кварцовому склі. Однак у багатьох реальних і традиційних стеклах величини показників властивостей дуже рідко співвідносять із кількістю води. Виняток представляють випадки, коли прозорість силікатного скла в ближньому ІЧ-діапазоні, як експлуатаційна характеристика, викликає певну практичну зацікавленість.

Впливом розчиненої води на численні властивості силікатних стекол у більшості випадків можна знехтувати. Зміна показників властивостей, які

обумовлені наявністю води, є зникаюче малою на фоні тих змін, які можуть бути викликані введенням у скло інших компонентів.

Зовсім інша ситуація має місце у випадку із кварцовим склом. Серед всіх можливих мікродомішок кварцового скла головна роль належить гідроксильним групам. Їхня повна відсутність, або в тій або іншій мірі присутність, визначає придатність кварцового скла для тих або інших цілей практичного використання. Вітчизняна і закордонна класифікації кварцових стекол заснована на способах їхнього одержання і кількості супутньої води. Групи –ОН спричиняють інтенсивну смугу поглинання в області 2,72 мкм.

2.4. Оксиди двовалентних металів II групи і IV групи (Pb)

Розглядаються оксиди двовалентностабільних елементів. До них віднесені оксиди елементів II групи Періодичної системи хімічних елементів: Be, Mg, Ca, Sr, Ba (основна підгрупа) і Zn, Cd (побічна підгрупа), а також елемент IV групи — Pb. Вплив плумбум(II) оксиду багато в чому подібний за властивостями з оксидам перерахованих вище елементів II групи. Однак він має і відмінні риси. Його ступінь окислювання +2 не є стійкою, як у попередніх елементів. У сильно відновних умовах Pb^{+2} може відновлюватися до атомарного стану Pb^0 . У всіх випадках це спричинить псування скла. Тому його використання завжди вимагає окисних умов варіння.

Двокомпонентні стекла системи $MeO-SiO_2$ у склоробстві не використовуються. Для таких компонентів, як: MgO, CaO, SrO, ZnO інтервал склоутворювання досить вузький. З боку висококремнеземистих складів він обмежений великими областями ліквідації, з боку низькокремнеземистих складів - високою схильністю розплавів до кристалізації.

В силу вищесказаного, роль оксидів MeO в скловарінні вивчена як роль (як мінімум) третього компонента в системі лужносілікатних стекол.

Як було показано вище, додавання до силіцій(IV) оксиду оксидів лужних металів знижує температуру варіння і, відповідно, вартість виробництва скла. Але при великому вмісті лужних оксидів більшість його властивостей, наприклад

хімічна стійкість, погіршуються. Негативний вплив звичайно усувається шляхом додавання оксидів 2-х валентних металів II групи і Pb. Більшість із цих оксидів є слабкими флюсами відносно силіцій(IV) оксиду.

Самі по собі оксиди MeO не є ефективними флюсами для SiO₂. В'язкість лужноземельносилікатних розплавів набагато більша, ніж в'язкість лужносилікатних розплавів. У порівнянні з оксидами типу Me₂O оксиди типу MeO додаються в меншій кількості, тому їхнє застосування не приводить до істотного підвищення температури скловаріння. Хоча ці оксиди трохи підвищують температуру плавлення, вони поліпшують багато властивостей стекол.

Ефект «придушення». У випадку використання оксидів лужних металів було показано, що додавання другого і, тим паче, третього лужного оксиду введеного у скло, гальмують рухливість, або, інакше кажучи, знижують активність першого лужного оксиду, що міститься в склі (полілужний ефект). Такою ж здатністю, у відношенні тих же властивостей, але вираженою часто в більш різкій формі, мають і оксиди MeO. Це явище називається ефектом придушення, хоча, по суті, між цими ефектами немає принципової різниці. Ефект придушення означає що властивості стекол системи Me₂O-SiO₂ істотно змінюються при введенні компонентів MeO (головним чином перших порцій MeO).

Додавання оксиду лужного металу до складу скла, що містить іони лужних металів, також зменшує його електропровідність і коефіцієнт дифузії іонів лужних металів. Це пояснюється блокуючою дією малорухомих двозарядних іонів, які займають структурні порожнечі, через що останні стають недоступними для міграції лужних іонів.

Дифузійні явища. Відносно ряду властивостей ефект придушення виражений досить сильно. При введенні в подвійні натрієвосилікатні стекла оксидів MeO замість SiO₂ відбувається зниження дифузійної рухливості іонів Na⁺. Особливо різко знижують швидкість дифузії іонів Na⁺ оксиди: CaO, SrO, BaO, PbO.

Електричні властивості. Іони Me^{2+} є переносниками електричного струму, тоді як чистий SiO_2 практично не має електропровідності. Проте, заміна SiO_2 оксидами MeO в лужних стеклах викликає не підвищення, а зниження електропровідності.

Електричний опір твердих стекол системи $Na_2O-MeO-SiO_2$ монотонно зростає при заміщенні SiO_2 оксидами MeO , причому найбільший ефект викликають великі катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

В розплавлених стеклах перенос струму здійснюється не тільки однозарядними, але і двозарядними іонами. Тому участь останніх у перенесенні струму призведе до ослаблення або навіть до зникнення ефекту придушення. Опір розплавів знижується в міру підвищення концентрації MeO .

Хімічна стійкість. Введення оксидів MeO за рахунок SiO_2 у натрієвосилікатне скло при постійному вмісті Na_2O приводить до різкого зростання хімічної стійкості скла. Особливо сильно її збільшують перші порції оксидів, що вводяться, (5–7%).

Додавання в натрієвосилікатне скло двозарядного іона-модифікатора, наприклад Me^{2+} , знижує дифузію іонів Na^+ . Значно менш рухливі двозарядні іони займають порожнечі структурної сітки і утруднюють дифузію більш рухливих однозарядних іонів. Цим пояснюється поліпшення хімічної стійкості лужно-силікатних стекол при введенні в їхній склад лужноземельних оксидів.

В'язкість. Вплив оксидів лужноземельних металів на високотемпературну в'язкість силікатних стекол, що містять луги Me_2O , підпорядковується своєму правилу радіуса. В'язкість звичайно зменшується зі зростанням радіуса катіона Me^{2+} .

Однак на низькотемпературну в'язкість вплив тих же оксидів на в'язкість позначається по-різному. Наприклад, при заміні в потрійній системі $Na_2O-CaO-SiO_2$ частини SiO_2 на MeO низькотемпературна в'язкість може, як знижуватися (MgO , SrO , BaO), так і підвищуватися (BeO , CaO).

Кристалізаційна здатність. Кристалізаційні властивості стекол менше інших властивостей залежні від розмірів іонних радіусів Me^{2+} . Не іонні радіуси, а діаграми стану і склад перших фаз, що виділяються, повинні слугувати головними

орієнтирами в прогнозах і саме вони повинні насамперед враховуватися при коректуванні рецептури.

Кристалізаційна здатність стекол все ж залежить від іонного радіуса Me^{2+} , але в тому випадку, якщо додається оксид, що, не входить до складу вихідного скла або до складу першої кристалічної фази, що теоретично може виділятися в одержуваному склі. Зі збільшенням іонного радіуса Me^{2+} кристалізаційна здатність скла в таких умовах знижується. Однак у потрійній системі $Na_2O-CaO-SiO_2$ спостерігається зворотна тенденція: магнієві стекла більш стійкі, ніж кальцієві і барієві.

Для синтезу стекол зі зниженою схильністю до кристалізації варто використовувати пари двовалентних катіонів з більшим розходженням в іонних радіусах. Введення в скло третього, четвертого і т.д. оксиду MeO при постійній їхній сумарній концентрації робить подальший сприятливий вплив на скло утворювання у системі.

Термічне розширення. Заміна Na_2O на лужноземельні оксиди при незмінному вмісті оксиду кремнію зменшує КТР силікатних стекол. Це відбувається завдяки зміцненню решітки через заміну катіона натрію з низькою силою поля на двозарядні іони з більшою силою поля.

Твердість. У системі $Na_2O-MeO-SiO_2$ твердість стекол знижується з підвищенням радіуса іонів Me^{2+} .

Показник заломлення. Збільшення показника заломлення при заміні SiO_2 на BeO , CaO , SrO , BaO має в межах досліджених концентрацій прямолінійний хід.

Серед оксидів двовалентних металів побічної II групи найбільше практичне значення в сучасному скловарінні мають оксиди цинку і кадмію. Аналогічний вплив чинить оксид свинцю. Вони надають склу ряд цінних властивостей, які не можуть бути досягнуті за допомогою інших компонентів. Поводження ZnO у стеклах подібно поведженню оксидів лужноземельних металів, тоді як вплив CdO і особливо PbO відрізняється характерними рисами.

Ефект зниження в'язкості розплавів підсилюється в ряді $ZnO < CdO < PbO$. У такому ж напрямку знижується температура розм'якшення стекол. Плюмбум(II) оксид є класичним найсильнішим плавнем. Широко використовується у

виробництві легкоплавких стекол. Він незамінний компонент у виробництві легкоплавких глазурей і емалей. У системах, що містять PbO, область стійкого склоутворювання розширена як у бік високого, так і у бік низького вмісту SiO₂. Плюмбум(II) оксид здатний надати склу набагато вищу стійкість, ніж всі інші оксиди MeO.

Здатність плюмбум(II) оксиду **поглинати рентгенівські і γ-промені** є найвищою в порівнянні з усіма іншими оксидами типу MeO. Тому PbO широко застосовується як компонент стекол, здатних до захисту від радіоактивних випромінювань. Сучасна техніка дозволяє виготовляти захисні стекла товщиною в кілька десятків сантиметрів, вміст PbO в яких доходить до 70-80 мас. %.

Зміна електричного опору стекол, що містять ZnO, CdO, PbO, підкоряється правилу іонного радіуса. У системах Na₂O-MeO-SiO₂ опір скла зростає в міру збільшення радіуса відповідного іона Me²⁺.

Цинк оксид відноситься до числа компонентів, що найбільш ефективно підвищують водостійкість і кислотостійкість стекол.

Плюмбум(II) оксид впливає на водостійкість склоподібних систем, хоча і менш ефективно ніж окис цинку.

Мікротвердість силікатних стекол, що містять ZnO, CdO, PbO однозначно визначається радіусом іона Me²⁺. Правило зменшення твердості зі збільшенням радіуса іона в рядку Zn²⁺>Cd²⁺>Pb²⁺ дотримується. Свинцеві стекла завжди залишаються типовими «м'якими» стеклами.

Оксиди CdO і PbO займають особливе положення серед інших компонентів стекол завдяки високій здатності першого поглинати теплові нейтрони, а другого — рентгенівські і γ-промені.

Запитання для самоконтролю до розділу 2

1. Поясніть явище ліквідації в подвійних системах.
2. Чим обумовлені закономірності в зміні властивостей силікатних стекол?

3. Поясніть вплив оксидів лужних металів на утворення немісткових атомів кисню і зниження зв'язаності структури силікатного скла.
4. Сформулюйте Правило радіуса та поясніть ефекти у склі зумовлені правилом радіуса.
5. Що таке полілужний ефект у силікатних стеклах?
6. Поясніть роль води у силікатних розплавах.
7. Як впливають оксиди двовалентних металів II групи і IV групи (Pb) на властивості силікатного скла?
8. Поясніть ефект «придушення» у силікатних стеклах.
9. Як впливає введення в подвійні натрієвосилікатні стекла оксидів MeO замість SiO₂ на дифузійну рухливість іонів Na⁺.
10. Поясніть вплив оксидів двовалентних металів II групи і IV групи (Pb) на електричні властивості силікатних стекол.
11. Поясніть вплив оксидів двовалентних металів II групи і IV групи (Pb) на хімічну стійкість силікатних стекол.
12. Поясніть вплив оксидів двовалентних металів II групи і IV групи (Pb) на в'язкість силікатних стекол. Ефект зниження в'язкості розплавів.
13. Поясніть вплив оксидів двовалентних металів II групи і IV групи (Pb) на кристалізаційну здатність силікатних стекол.
14. Поясніть вплив оксидів двовалентних металів II групи і IV групи (Pb) на термічне розширення силікатних стекол.
15. Поясніть вплив оксидів двовалентних металів II групи і IV групи (Pb) на твердість силікатних стекол.
16. Поясніть вплив оксидів двовалентних металів II групи і IV групи (Pb) на показник заломлення силікатних стекол.
17. Поясніть ефект зниження в'язкості при введенні оксидів двовалентних металів II групи і IV групи (Pb) до розплаву SiO₂.
18. Поясніть вплив здатність плюмбум(II) оксиду поглинати рентгенівські і γ-промені.
19. Як змінюється електричний опір силікатних стекол, що містять ZnO, CdO, PbO?

Розділ 3. Елементи III групи

3.1. Бор

Склоподібний борний ангідрид B_2O_3 легко утворюється шляхом простого плавлення борної кислоти H_3BO_3 при $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$. У цьому випадку він містить велику кількість структурно зв'язаної води, що не може бути повністю вилучена в процесі плавлення.

У багатьох подвійних розплавлених системах $MeO\text{--}B_2O_3$ і $Me_mO_n\text{--}B_2O_3$ спостерігаються явища ліквідації. Поділ розплавів на дві рідкі фази виникає вже при незначних добавках другого оксиду до B_2O_3 . Тому області склоутворення в таких бінарних системах звужені, рис. 11.

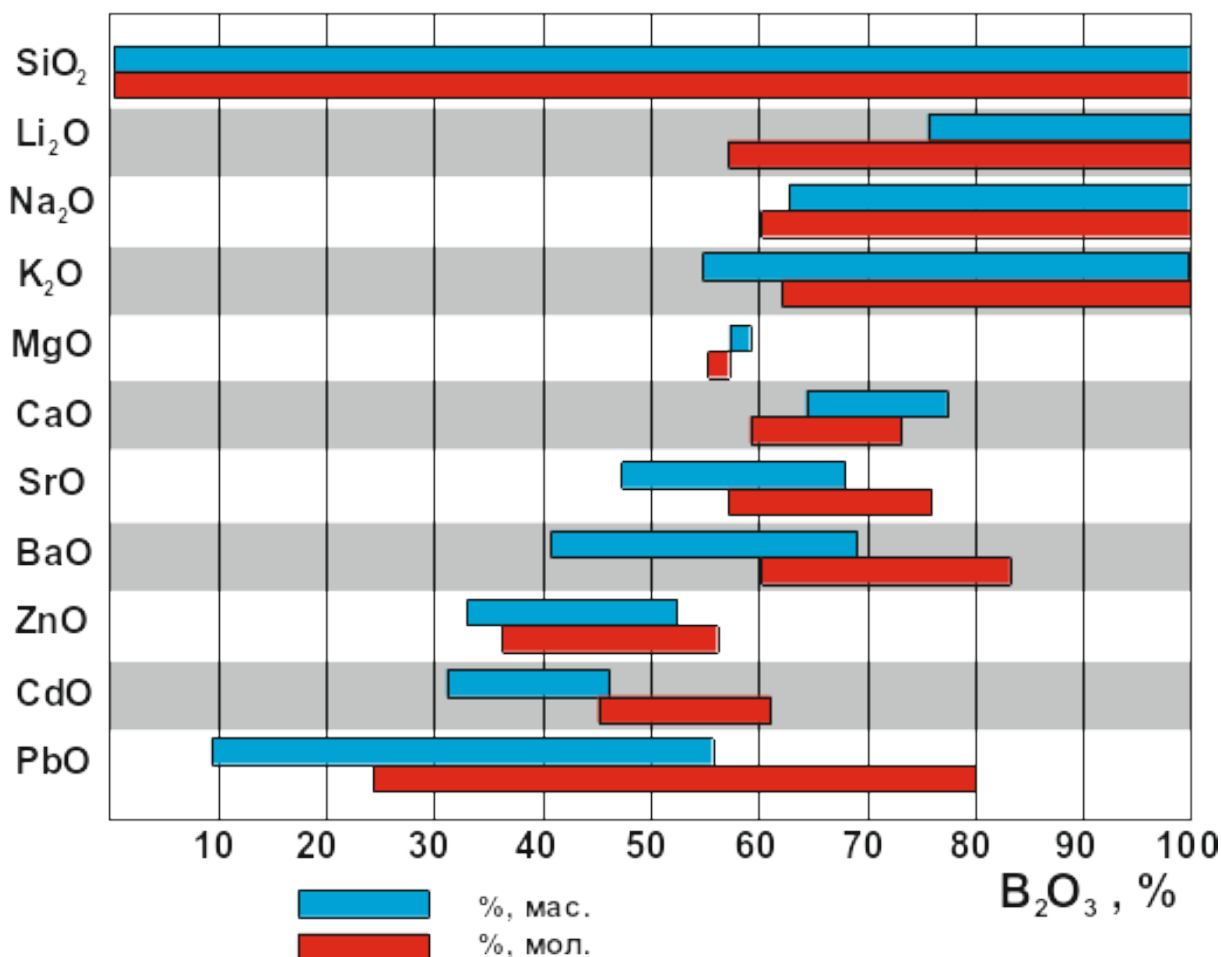


Рис. 11. Области склоутворення бінарних боратних стекел

Вільний B_2O_3 не знаходить застосування в склотехніці через високу гігроскопічність. Лише у сполуках B_2O_3 з оксидами Li_2O , BeO , MgO , CaO , ZnO , CdO , PbO , Al_2O_3 , SiO_2 отримані порівняно стійкі боратні скла.

Боратні стекла мають декілька характерних властивостей, які роблять їх часом незамінними. У склоподібному оксиді бору його атоми перебувають у тригональному оточенні. Елемент структури — плоский трикутник. Трикутники поєднуються через місткові атоми оксигену всіма своїми вершинами і утворюють повністю зв'язану сітку. Всі атоми оксигену — місткові.

Оскільки елемент структури не тривимірний, а плоский, тривимірна сітка, як у випадку зв'язаних тетраедрів $[SiO_4]$, не виникає. Скловидний оксид бору містить значну кількість проміжних структурних груп, які складаються із трьох

борооксигенних трикутників, що утворюють так звані бороксольні цикли або бороксольні групи. Ці структурні групи зв'язані через атоми оксигену так, що кут (В–О–В) може змінюватися. При цьому відбувається скручування і відхилення від площини самої бороксольної групи і утвореної ними 2-вимірної сітки (рис. 12).

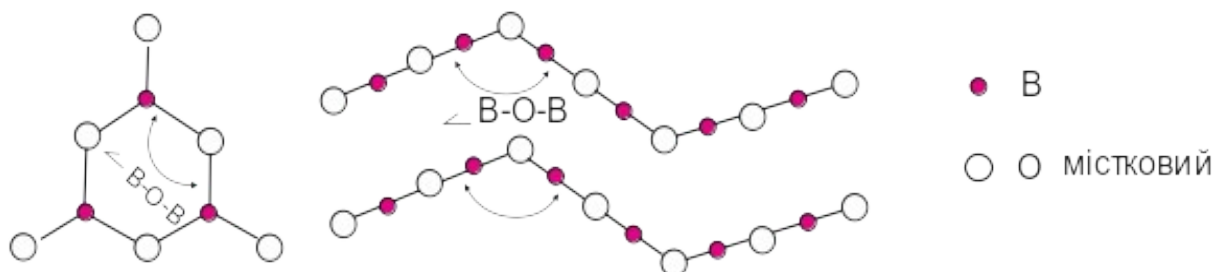


Рис. 12. Будова боратних стекел на основі борооксигенних трикутників

Таким чином, тривимірна структура все-таки з'являється в результаті деформації сітки. Оскільки спочатку зв'язки існували тільки в площині, то зв'язки в третьому вимірі (у цьому випадку Ван-дер-Ваальсові) дуже слабкі, і структура легко руйнується. Цим обумовлена низька в порівнянні із кремнеземом температура переходу в склоподібний стан, що становить усього 260°C.

Сітка склоподібного оксиду бору складається із двовимірних бороксигенних трикутників, при цьому в тривимірному просторі міцні зв'язки відсутні, тому зв'язність сітки досить низька. Серед оксидних стекел склоподібний оксид бору має мінімальну в'язкість.

Якщо вводити до B_2O_3 натрій оксид, то завдяки тому, що іон оксигену з натрій оксиду, може відігравати роль донора, бор утворює додатковий донорно-акцепторний зв'язок з оксигеном. При цьому в склі $Na_2O-B_2O_3$ внаслідок sp^3 -гібридизації утворюються просторові (тривимірні) BO_4 -тетраедри. Кожна молекула оксиду натрію може перевести в чотирикоординований стан тільки одну молекулу бору. У результаті утворюється змішана структура, в якій плоскі BO_3 -трикутники чергуються із тривимірними BO_4 -тетраедрами. У такий спосіб забезпечується часткова хімічна зшивка 2-х вимірних сіток, що підвищує загальну зв'язаність структури. Чим вище вміст Na_2O у склі (у певних межах), тим вище

його ступінь зв'язаності. Залежність механічних властивостей боратних стекел від частки чотирикоординованого бору показує, що збільшення ступеня зв'язаності структури призводить до значного зростання показників багатьох експлуатаційних властивостей: міцності, твердості і модуля пружності.

У такий спосіб додавання лужного оксиду змінює трикутне координаційне оточення на тетрадричне без утворення немісткових атомів кисню (рис. 13).

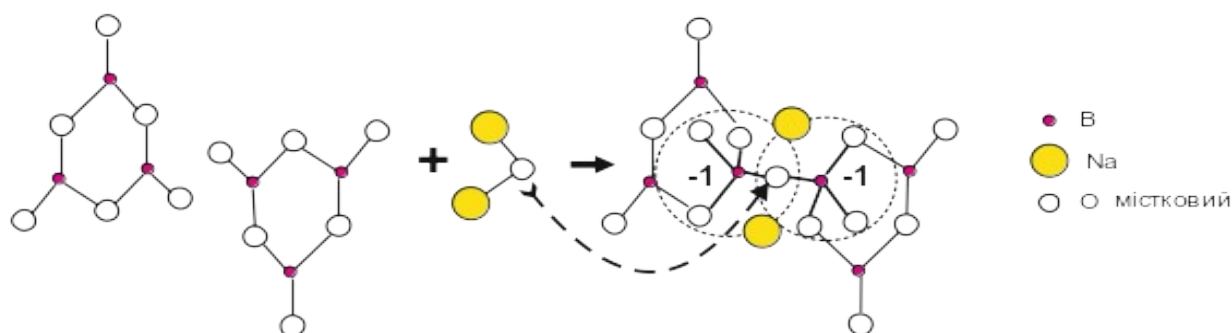


Рис. 13. Перехід борокисневих трикутників у тетрадри

Для утворення двох борокисневих тетраедрів потрібен один додатковий кисень, внесений R_2O . Кожний тетраедр має заряд -1 , тому для компенсації заряду обох тетраедрів досить двох лужних іонів. Великі структурні групи $[BO_{4/2}]^{-1}$ відіграють роль аніонів у взаємодії з вільно асоційованими катіонами лужних металів. Збільшення концентрації лужного оксиду сприяє подальшому переходу атомів бору із тригональної в тетрадричну координацію. Це приводить до збільшення зв'язаності сітки, підвищенню T_g і зниженню КТР скла.

У випадку лужносилікатних стекел величина більшості властивостей монотонно змінюється зі зміною складу. У боратних стеклах багато залежностей склад–властивість міняються на зворотні. Так, введення лугів (до певної межі) на відміну від силікатних стекел спочатку підвищує в'язкість, зменшує КТР, підвищує хімічну стійкість. При деякому значному вмісті лужного оксиду значення КТР мінімальне, а величина T_g максимальна.

Для позначення такої зміни властивостей стекел застосовується термін **борна аномалія**. Борну аномалію, пояснюють тим, що перехід бору із

тригональної в тетраедричну координацію відбувається тільки доти, поки в сітці не досягається критична концентрація тетраедрично координованого бору (вважається, що це відповідає 16 мол. % R_2O). Подальше додавання оксиду лужного металу викликає утворення немісткових атомів кисню, що призводить у цьому випадку до зворотних залежностей: склад-властивість.

Для склоподібного оксиду бору характерний високий КТР $\sim 150 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Його високе значення пояснюється двовимірною структурою сітки цього скла і слабких зв'язків у третьому напрямку. Введення оксидів лужних металів спочатку викликає зменшення КТР (борна аномалія), при ~ 20 мол. % оксиду лужного металу він мінімальний, а потім монотонно збільшується. При введенні B_2O_3 (до 15–20%) замість SiO_2 розплави стають більш «короткими».

Головний вигравш у хімічній стійкості технічних стекел досягається шляхом заміни борним ангідридом частини оксидів лужних металів. Цей шлях не призводить до технологічних утруднень тому, що борний ангідрид як і оксиди лужних металів має сильну флюсуючу дію. Борний ангідрид є досить бажаним компонентом хіміко-апаратурних стекел, насамперед як заміник оксидів лужних металів.

Борний ангідрид ефективно знижує схильність силікатних стекел до кристалізації. Навіть невеликі добавки борного ангідриду до кожного із практичних стекел у системі $Na_2O-CaO-SiO_2$ знижують температури ліквідусу і, отже, роблять склоподібний стан більш стійким. Наприклад, заміна частини SiO_2 борним ангідридом дозволяє одержати більш легкоплавкі глазурі без ризику їхньої кристалізації в процесі повільного випалу і охолодження виробів.

- Борний ангідрид — єдиний оксид, на основі якого можуть бути отримані стекла, що ефективно поглинають повільні нейтрони. У такі стекла вводяться також оксиди легких елементів (BeO , Li_2O).
- Висока рентгенопрозорість — друга характерна риса спеціальних боратних стекел. Стекла, синтезовані на основі B_2O_3 у комбінаціях з оксидами легких елементів (Li_2O , BeO , MgO , Al_2O_3), — найбільш слухний матеріал для виготовлення віконць рентгенівських трубок.

- Борний ангідрид відноситься до числа компонентів, стійких проти впливу парів лужних металів (Na, Cs). Тому натрієві і цезієві газорозрядні лампи виготовляються звичайно зі стекол, що містять B_2O_3 .
- Боратні стекла, особливо ті, що не містять лугів, відрізняються високими електроізоляційними властивостями.
- Кальцієві алюмоборатні стекла відрізняються надзвичайно високим електричним опором, навіть при підвищених температурах. Вони відрізняються також малим коефіцієнтом розширення $(66-85) \cdot 10^{-7} K^{-1}$.
- Завдяки відмінним електроізоляційним якостям і порівняльній легкоплавкості боратні стекла широко застосовуються в якості склоприпоїв і склоцементів для спаювання деталей з різних конструкційних матеріалів: скла, кераміки.
- Деякі боратні стекла становлять інтерес для оптики. У деяких потрібних системах отримані стекла, що перекривають широкий інтервал значень по показнику заломлення (1,50–1,84) і коефіцієнту дисперсії (35–65).

3.1.1. Ліквация в лужних боросилікатних стеклах

Двокомпонентне скло з двох оксидів модифікаторів $SiO_2-B_2O_3$ проявляє високу здатність до ліквации.

Серед усіх трикомпонентних оксидних систем, що схильні до ліквации, боросилікатні системи з одним оксидом лужного металу є найбільш вивченими і мають найбільше практичне значення (рис. 14).

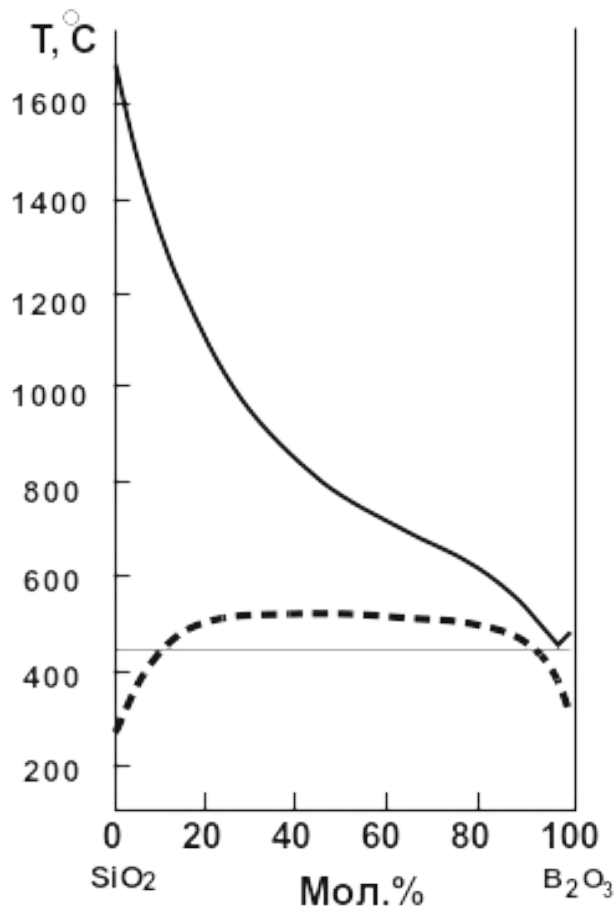


Рис. 14. Діаграма стану системи $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$

З лужноборосилікатних систем, що здатні до ліквідації, найбільш вивченою є натрієвоборосилікатна система. Введення у двокомпонентні стекла (у яких бор перебуває в потрійній координації) натрій оксиду, що викликає утворення тетраедричних натрієвоборатних комплексів, приводить до різкого посилення фазового поділу.

Ці структурні угруповання, так би мовити, конкурують із тетраедричними комплексами, що утворюють катіони силіцію. Кожен з катіонів, B^{+3} і Si^{+4} , прагне утворити своє власне координаційне оточення з іонів кисню. На це в них є всі необхідні передумови: відносно малі розміри і високі заряди.

Кожна з фаз може мати дві основні форми такого розподілу (рис. 14). Вона може складатися із замкнутих утворень, що розташовуються в матриці, яка представляє собою другу фазу. Ці замкнуті утворення дуже часто мають сферичну

форму, і їх звичайно називають краплями. Відповідна фазова структура називається краплинною. Якщо одна фаза перебуває в краплях, то друга повинна бути обов'язково безперервна (рис.15, а).

Іноді безперервними виявляються відразу обидві фази із взаємним проникненням. Такі структури називаються «лабіринтовими», або «двокаркасними» (рис.15, б).

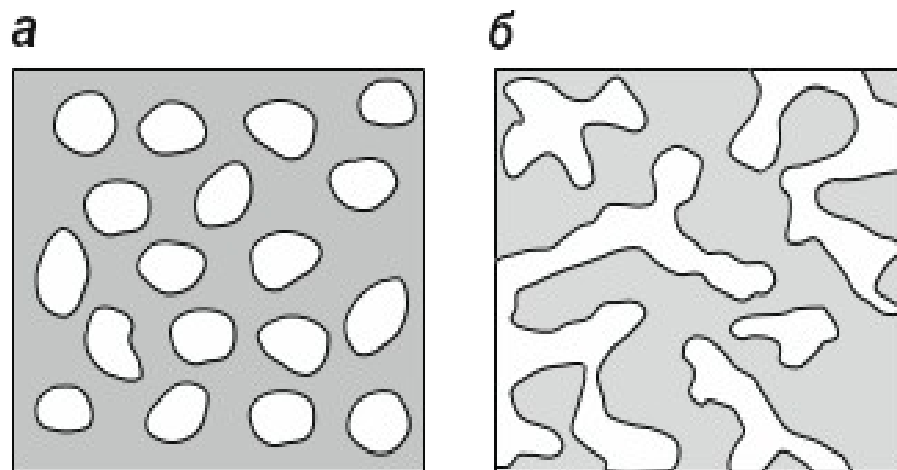


Рис. 15. Типи структур лікваций

Великий вплив на характер фазової структури, що утворюється, повинно робити співвідношення об'ємів фаз. Якщо відносний об'єм, займаний однією з фаз, невеликий — не перевищує 15–20 %, то така фаза практично завжди виявляється у формі крапель. Чим ближче відносний об'єм кожної з фаз до 50%, тим більше ймовірність утворення двокаркасної структури.

3.1.2. Двофазні стекла в натрієвоборосилікатній системі

Вивчення двофазних стекел натрієвоборосилікатної системи є актуальною задачею через їх велику практичну значимість. Потрійна система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ являє основу для ряду стекел технологічного призначення, таких як оптичні стекла, емалі, жароміцний посуд, матеріали для поховання ядерних відходів, пористі стекла, матриці для склокерамічних композитів і стекла електронної

промисловості. Область метастабільної ліквідації в цій системі досить добре вивчена (рис. 16).

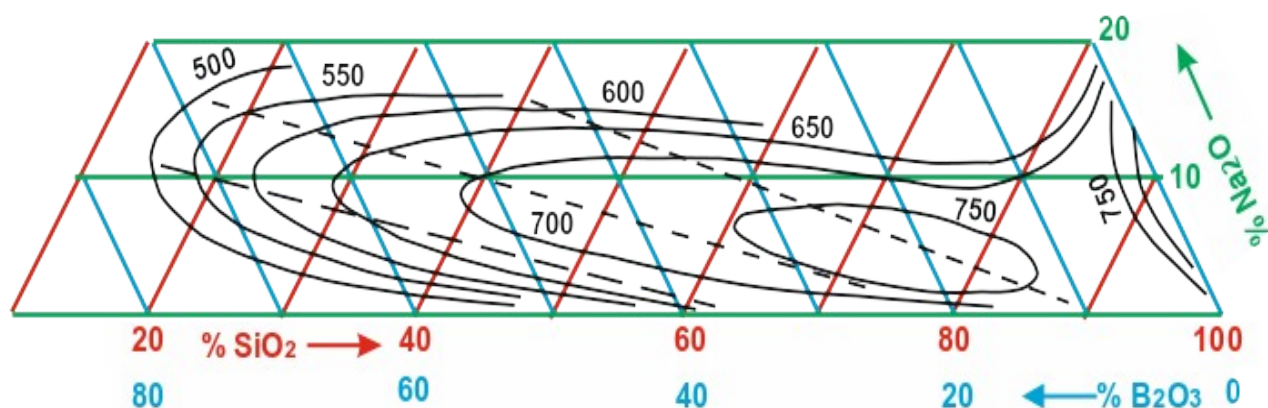


Рис. 16. Діаграма ліквідації в системі Na₂O–B₂O₃–SiO₂.

Хімічна стійкість. Величезний вплив на хімічну стійкість чинить тип ліквідаційної структури. Звичайні лужноборосилікатні стекла складаються із двох фаз, що сильно відрізняються за складом: лужноборатної фази і фази, збагаченої силіцій(IV) оксидом. Лужноборатна фаза має низьку стійкість навіть у розведених кислотах, а фаза, збагачена силіцій(IV) оксидом, у тих же середовищах характеризується високою хімічною стійкістю.

Якщо лужноборатна фаза існує у вигляді ізольованих крапель, розподілених у збагаченої оксидом силіцію матриці, то в цілому хімічна стійкість скла визначається висококремнеземистою фазою матриці, тому що зовнішній реагент не зможе діяти на замкнену хімічно нестійку фазу. Однак, якщо скло піддати термообробці, у результаті якої утвориться двокарасна структура, то в склі з'явиться безперервна нитковидна хімічно нестійка лужноборатної фази. При витримуванні скла в розведеній кислоті хімічно нестійка фаза може вилугуватися, що призводить до утворення збагаченого силіцій(IV) оксидом пористого скла. Подібне скло піддається спочатку термічній обробці (600°C, 60 год,) а потім хімічному вилуговуванню в 1,5 Н. НСІ при 95° (і вище) протягом 60 год. Мікропористе скло може бути ущільнене шляхом наступного нагрівання. Ущільнення відбувається в інтервалі 800–1000°C.

3.1.3. Пористі стекла

На високій схильності двофазних стекол із взаємопроникними фазами до наскрізного хімічного травлення заснований процес одержання так званих пористих стекол. Вони знаходять широке застосування як напівпроникні мембрани для поділу рідких сумішей методом зворотного осмосу, що застосовують для опріснення морської води, очищення санітарно-побутових вод, регенерації води із продуктів життєдіяльності людини в умовах космосу, а також для концентрування радіоактивних солей і т.д.

Також пористі стекла є перспективними базовими матрицями для виготовлення оптичних і лазерних елементів різного призначення; композиційних матеріалів із заданими властивостями; функціональних пористих елементів, придатних для інтегрування їх у конструкцію мікроаналітичних пристроїв сучасних діагностичних біо- і хемосенсорних систем; твердих носіїв каталізаторів, противірусних фільтрів, матриць для іммобілізації ферментів та інше.

В результаті хімічного травлення двофазного скла в розчині кислоти виходить склоподібний пористий матеріал з губчатою структурою і вмістом $\text{SiO}_2 \sim 96\%$. Середній радіус пор матеріалу лежить в інтервалі 1–10 нм, питомий об'єм пор дорівнює близько $0,15\text{--}0,20 \text{ см}^3/\text{г}$, питома поверхня складає $\sim 50\text{--}500 \text{ м}^2/\text{г}$.

Після хімічної обробки, отримані пористі стекла промивають у дистильованій воді і сушать. Звичайно в їх складі міститься (93–99) SiO_2 , (2–5) B_2O_3 , (0,05–0,5) R_2O (мас. %).

КТР пористих стекол близький до кварцового скла. Наприклад, ТКЛР кварцодів $\alpha(100\text{--}500^\circ\text{C})$ дорівнює $(7\text{--}12) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

3.2. Алюміній

Оксид алюмінію сам по собі скло не утворює, але в деяких випадках може виступати в ролі склоутворювача, утворюючи алюмо-оксигенні тетраедри, подібні силіцій-оксигенним.

Алюмо-оксигенний тетраедр із чотирма містковими оксигенами несе надлишковий негативний заряд -1 , тому для збереження локальної електронейтральності поблизу повинен розташовуватися катіон. Таким чином, алюмо-оксигенний тетраедр можна представити у вигляді великого аніона з розподіленим ефективним зарядом -1 . Катіон, що модифікує, може розміщатися в будь-якому місці поруч із цим аніоном. Якщо компенсація заряду здійснюється за рахунок лужноземельного іона із зарядом $+2$, то два алюмо-оксигенні тетраедри повинні займати сусідні позиції, щоб один асоційований катіон одночасно нейтралізував заряд двох тетраедрів (рис.17).

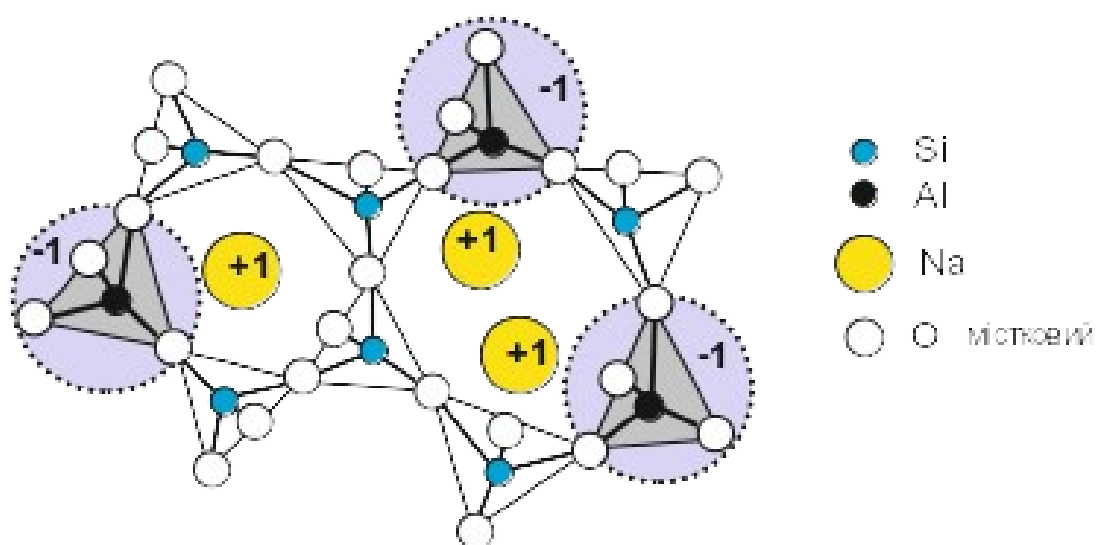
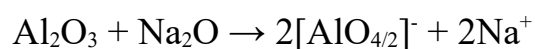


Рис. 17. Будова стекол системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

При утворенні одного алюмооксигенного тетраедра оксид алюмінію вносить тільки 1,5 атома оксигену, але щоб тетраедри утворювали безперервну тривимірну сітку всіма своїми вершинами, тобто утворилися структурні групи $[\text{AlO}_{4/2}]$, на кожний тетраедр необхідно ввести додатково оксиген, що поставляється лужним або лужно-земельним оксидом.



Оксиген із R_2O і RO , що використовується для утворення алюмооксигенних тетраедрів, не може брати участь в утворенні немісткових зв'язків.

При введенні Al_2O_3 у лужносилікатне скло кожний доданий іон алюмінію видаляє зі структури один немістковий атом кисню. Якщо загальна концентрація оксидів-модифікаторів точно дорівнює концентрації оксиду алюмінію, то утвориться тривимірна структура з тетраедричних груп, причому в будь-якій групі катіоном може бути як силіцій, так і алюміній, а немісткові атоми кисню відсутні.

Таким чином, алюміній оксид Al_2O_3 , може виступати як склоутворювач, утворюючи алюмінатні стекла, але в більшості силікатних стекел він є модифікатором.

У вузькій області бінарної системи $CaO-Al_2O_3$ легко утворюються алюмінатні стекла, хоча сам оксид алюмінію не утворює скла при звичайному режимі охолодження розплавів. Вважається, що сітка таких стекел складається з алюмо-оксигенних тетраедрів, а іони Ca^{2+} діють як модифікатори і підтримують баланс по заряду (електронеутральність).

У випадку висококремнеземістих малолужних і безлужних стекел КТР зростає. Алюміній виступає в ролі модифікатора (мало лугів).

При додаванні Al_2O_3 у звичайні силікатні стекла, що містять луѓи, в'язкість завжди різко зростає при всіх температурах. Завдяки цьому існують можливості синтезувати жароміцні стекла з температурою розм'якшення близько $900-950^{\circ}C$ і температурою варіння не вище $1600^{\circ}C$. Такі стекла містять до $15-20$ мол. % Al_2O_3 і малу кількість лугів. Вони відносяться до числа особливо коротких, мають високу кристалізаційну здатність.

Алюміній оксиду Al_2O_3 належить важлива роль у силікатних системах, як компоненту, що регулює їх кристалізаційну здатність. У невеликих концентраціях Al_2O_3 протидіє кристалізації стекел. Властивості оксиду алюмінію послабляти спонтанну кристалізаційну здатність силікатних стекел підсилюються при спільному введенні борного ангідриду. Цим у першу чергу і пояснюється широка поширеність алюмоборосилікатних склоподібних систем у практиці.

Запитання для самоконтролю до розділу 3

1. Поясніть вплив борного ангідриду на утворення ліквацій у склі.
2. Дайте характеристику боратних стекол.
3. Опишіть структуру боратних стекол.
4. Як впливають оксиди лужних металів на структуру боратних стекол?
5. Що таке боратна аномалія? Поясніть залежності склад–властивість у боратних стеклах.
6. Охарактеризуйте унікальні властивості боратних стекол.
7. Опишіть умови ліквації в лужних боросилікатних стеклах та розподіл фаз.
8. Поясніть особливості застосування двофазних стекол в натрійборосилікатній системі.
9. Чим пояснюється висока хімічна стійкість лужноборосилікатних стекол.
10. Опишіть область застосування пористих стекол.
11. Як відбувається хімічне травлення двофазного скла з метою отримання склоподібного пористого матеріалу з губчатою структурою?
12. Опишіть будову стекол системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.
13. Охарактеризуйте алюміній оксид Al_2O_3 як склоутворювача та модифікатора.
14. Охарактеризуйте алюмінатні стекла бінарної системи $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.
15. Як впливає вміст Al_2O_3 на в'язкість силікатного скла?
16. Як впливає вміст Al_2O_3 на кристалізаційну здатність скла?

Розділ 4. Елементи IV групи

Елементи IV групи в силікатних розплавах стабільно мають валентність +4, за єдиним винятком — плюмбумом. Йому притаманна також і валентність як +2, за своїм впливом на властивості скла він є аналогом елементів II групи. Тому він був розглянутий вище.

4.1. Германій

Германатні стекла — найближчі аналоги силікатних стекол. Температури плавлення кристалічних форм GeO_2 порівняно невисокі (менше 1200°C). Германатні системи відрізняються сильно вираженою здатністю до переходу в склоподібний стан. GeO_2 легко засвоюється силікатним склом у різноманітних співвідношеннях. GeO_2 знижує не тільки високотемпературну, але і низькотемпературну в'язкість.

Скловидний оксид германію по своїй структурі нагадує склоподібний оксид кремнію, але його КТР вище майже на порядок. Додавання оксидів лужних металів до оксиду германія спочатку зменшує його КТР, але надалі КТР поступово зростає до межі, коли склоутворення стає неможливим.

Хоча оксид германію і проявляє властивості склоутворювача, він, як компонент силікатних стекол, практично не знаходить застосування. Причиною є — дефіцитність сировини і низька хімічна стійкість.

З цінних властивостей, які могли б знайти практичне застосування, це підвищена стійкість германатних стекол до інтенсивних іонізуючих випромінювань, здатність поглинати рентгенівські промені і пропускати інфрачервоні промені.

4.2. Титан, цирконій, станум, гафній

Оксиди цих елементів у розплавах стекол представлені у вигляді двооксидів MeO_2 і досить стабільно зберігають ступінь окиснення +4. Тільки TiO_2 , SnO_2 у сильно відновних умовах іноді переходять у нижчі форми. У силікатних розплавах титан(IV) окси малорозчинний, але може проявляти слабовиражені властивості плавня. Оксиди ZrO_2 , SnO_2 , HfO_2 погано розчиняються в силікатних розплавах. Введення даних оксидів у скло підвищують його тугоплавкість.

4.2.1. Двоокиси металів IV групи у якості склоутворювачів

Двоокиси можуть відігравати роль склоутворювачів. При певному підборі складу можна одержати прозорі стекла з відносно високим вмістом TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , HfO_2 . Реальну перспективу практичного застосування мають титанатні стекла в системі $BaO-Al_2O_3-SiO_2$, які можуть бути основою для одержання ситалізованих сегнетоелектриків. TiO_2 у вигляді тонкодисперсних кристалічних часток $BaTiO_3$ в скляній матриці, може бути використаний для одержання сегнетоелектриків.

Головною особливістю титан(IV) оксиду, як компонента прозорого скла, є його здатність надавати склу особливо високий показник заломлення.

Титан(IV) оксид може викликати деяку забарвленість скла, що підсилюється наявністю домішок, особливо сполук феруму. Титан(IV) оксид має здатність надавати силікатним стеклам властивості напівпровідників.

Цирконій(IV) оксид має здатність надавати силікатним стеклам у системі $Na_2O-ZrO_2-SiO_2$ властивості напівпровідників.

Компонент ZrO_2 нарівні з TiO_2 підвищує коефіцієнт заломлення скла, але на відміну від TiO_2 не забарвлює скло. Тому існують можливості використовувати ZrO_2 для одержання безплюмбового кришталю.

Станум(IV) оксид може бути компонентом оптичних та інших прозорих стекол.

Гафній(IV) оксид, як і ZrO_2 , відноситься до тугоплавких оксидів і може бути компонентом для одержання жароміцних стекол.

4.2.2. Двоокиси металів IV групи у якості у ролі глушників скла

У сучасному склоробстві зазначені двоокиси знаходять більше застосування не як склоутворювачі, а як глушники. Оксиди TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 введені у силікатне скло при нагріванні розчиняються, але при охолодженні скла легко виділяються у вигляді різних кристалічних форм, роблять скло не прозорим та забарвлюють його у білий колір. Цю властивість TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 використовують для глушення білих емалей. Вони діють ефективно і як стимулятори тонкої рівномірної кристалізації, що використовується у виробництві ситалів.

Білі емалі, заглушені титан(IV) оксид, мають дуже високий коефіцієнт дифузного відбиття (до 80%). Під час глушіння скла за допомогою титан(IV) оксид, TiO_2 виділяється у вигляді рутилу або анатазу. Рутил надає емалі жовтий відтінок, а анатаз утворює чистий білий колір. Цирконій(IV) оксид проявляє в силікатних розплавах властивості подібні до впливу на властивості скла титан(IV) оксиду. Глушіння скла даним оксидом обумовлюється утворенням як правило тетрагональна форма ZrO_2 , а рідше у вигляді циркону $ZrSiO_4$.

Станум(IV) оксид — також є класичний глушником і застосовується для виготовлення ювелірних емалей.

Оксиди TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 мають велике значення у виробництві силікатних стекол і емалей завдяки своїм особливим хімічним властивостям.

Запитання для самоконтролю до розділу 4

1. Опишіть особливості властивостей германатних стекол та їх застосування.
2. Як проявляється здатність оксидів титану, цирконію, стануму, гафнію у стеклах?
3. Як застосовують TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , HfO_2 для отримання скла у силікатних системах?
4. Які основні властивості силікатних стекол, що містять TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , HfO_2 ?
5. Опишіть використання TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 в якості глушників скла.

Розділ 5. Елементи V групи

5.1. Фосфор

Внаслідок високої леткості фосфор(IV) оксид його переведення у склоподібний стан можливе лише в запаяній посудині. Внаслідок сильної леткості P_2O_5 верхня границя склоутворення фосфатних систем при плавці у відкритих тиглях звичайно не перевищує 70 мол. % P_2O_5 . Області склоутворення в подвійних фосфатних системах показані на рис. 18.

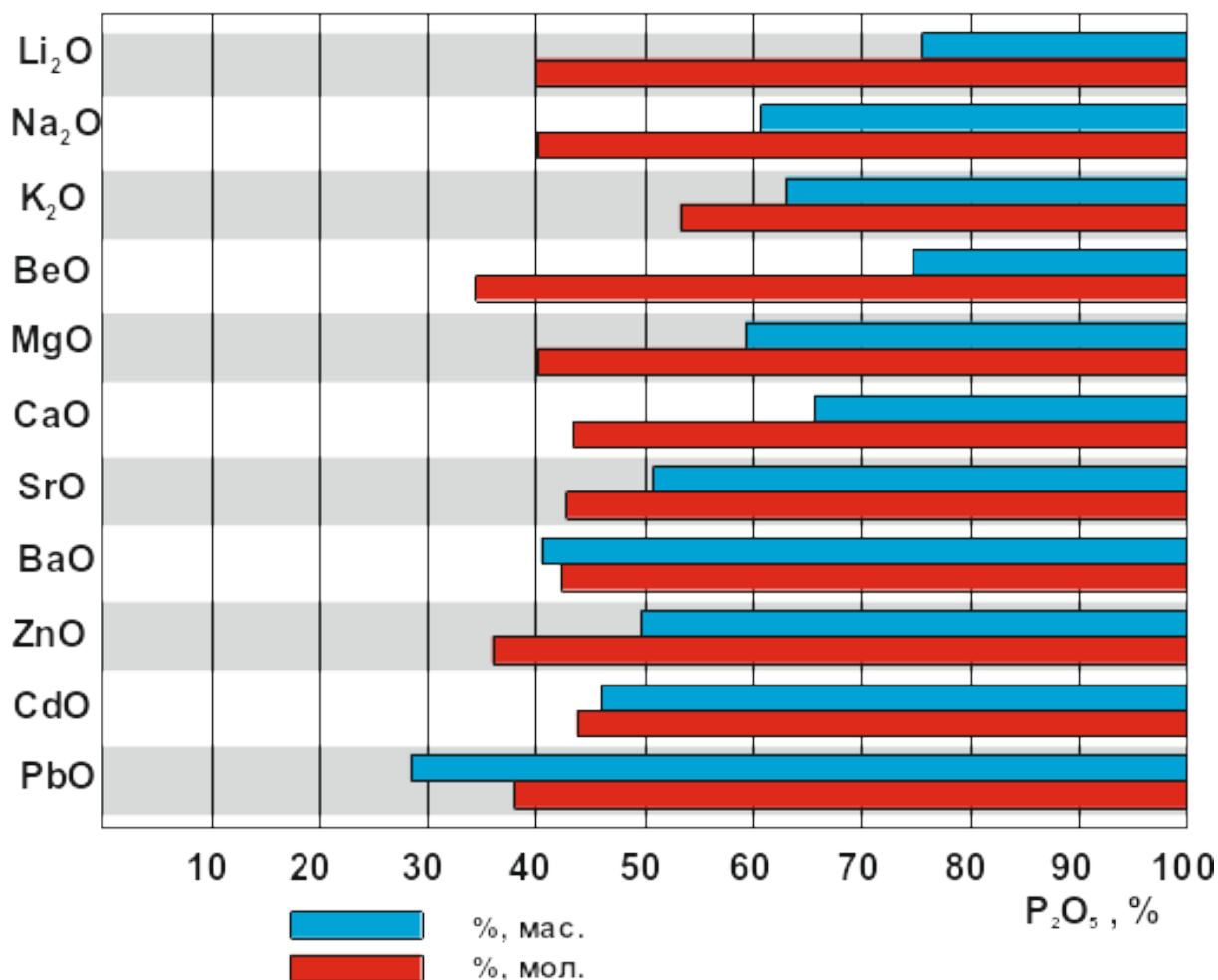


Рис. 18. Области склоутворення в подвійних фосфатних системах

В системах $P_2O_5-SiO_2$ і $P_2O_5-B_2O_3$ області склоутворення практично відсутні. У системі $P_2O_5-Al_2O_3$ отримане скло, близьке за складом до $2Al_2O_3 \cdot 5P_2O_5$.

В основі сітки склоподібного оксиду фосфору також лежить тетраедрична структуроутворююча група. Оскільки фосфор п'ятивалентний, фосфорокисневий тетраедр із чотирма містковими атомами кисню мав би загальний позитивний заряд +1. Однак, якщо один з атомів кисню утворить подвійний зв'язок з іоном P^{5+} , а інші три атоми кисню залишаються містковими, то можливий нейтральний тетраедр.

При цьому кожний тетраедр $[PO_4]$ має не більше трьох зв'язків із сусідніми тетраедрами (три місткових атоми кисню), у той час як у тетраедр $[SiO_4]$

входять чотири місткових атоми кисню. Тому фосфатні стекла мають потенційно меншу зв'язаність аніонного мотиву, у порівнянні з силікатними.

Фосфатні стекла побудовані з тетраедрів $[\text{PO}_4]^{3-}$. Один з атомів кисню тетраедра не може брати участь в утворенні зв'язку з іншими компонентами структури через наявність подвійного зв'язку фосфор–кисень.

В структурі фосфатних стекел містковими можуть бути тільки три атоми кисню фосфор-кисневого тетраедра. Через це структура P_2O_5 відрізняється від структур інших склоутворювачів, у яких всі атоми кисню місткові.

Структурна сітка скловидного оксиду фосфору легко руйнується, тому для нього характерна дуже низька температура переходу в скловидний стан. Просторова структура фосфатних стекел може складатися з кілець різного розміру, утворених атомами фосфору і кисню, що чергуються у вигляді стрічок або ланцюжків з тетраедрів $[\text{PO}_4]$.

Додавання до оксиду фосфору оксидів лужних або лужноземельних металів викликає розрив кілець, і сітка перетворюється в систему хаотично розташованих лінійних ланцюжків з фосфоро-кисневих тетраедрів (рис. 19). Ланцюжки можна орієнтувати в напрямку витягування волокна, що дозволяє одержувати стекла, властивості яких залежать від спрямованості структури.

Цікава роль алюмінію у фосфатних стеклах. Він може відігравати роль сіткоюутворювача, утворюючи свої алюмо-кисневі тетраедри. У такому тетраедрі ситуація буде протилежною тій, що мала місце у фосфорно-кисневому тетраедрі. Якщо там був надлишковий позитивний заряд, то тепер виникає надлишковий негативний заряд.

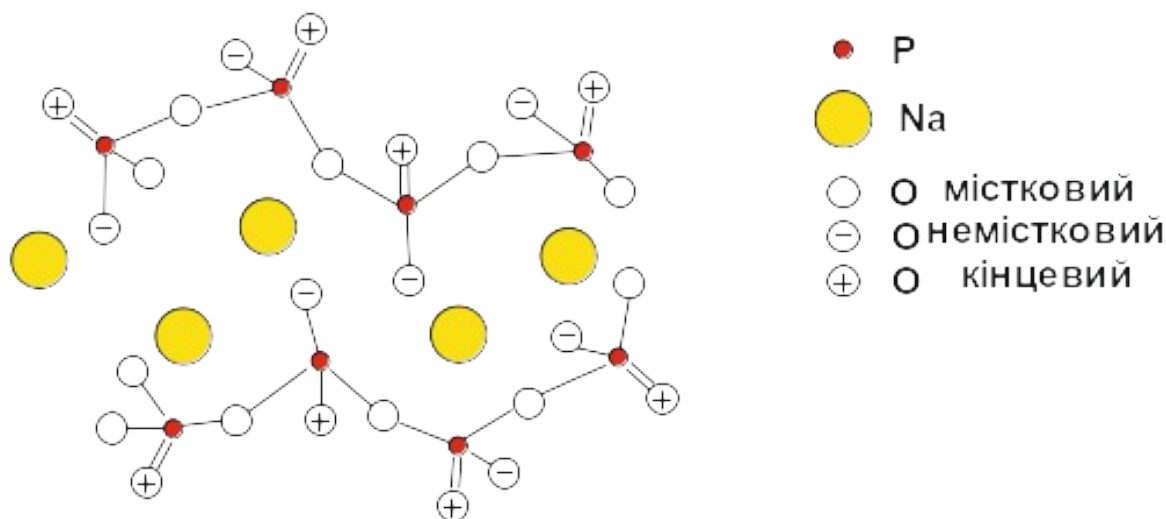


Рис. 19. Фрагмент структури скла системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

Асоціація двох таких тетраедрів призведе до формування тривимірних «каркасних» структур за рахунок перетворення кінцевого атома оксигену $\text{P}=\text{O}$ у містковий.

Прозорі фосфатосилікатні стекла утворюються тільки у вузькообмежених областях складів. За участю P_2O_5 можна одержувати глухі і прозорі, тугоплавкі і легкоплавкі, висококремнеземні і низькокремнеземні стекла.

Фосфатні стекла мають ряд серйозних недоліків. Це — більша схильність до кристалізації, мала хімічна стійкість до звичайних реагентів, сильна леткість, різкий перехід від рідкого стану до твердого, висока вартість.

Разом з тим, у деяких випадках фосфатні стекла мають переваги перед силікатними. На основі P_2O_5 синтезують стекла, які стійкі до дії плавикової кислоти і парів HF . У порівнянні із силікатними, фосфатні стекла сильніше поглинають інфрачервоні промені і краще пропускають видимі промені. Тому для підвищення теплозахисних властивостей скла варто використовувати переважним компонентом P_2O_5 .

На основі фосфатних сполук також виготовляють стекла, що пропускають ультрафіолетові промені. Деякі з них, наприклад, стекла в системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{P}_2\text{O}_5$ мають границю пропускання близько 1950 \AA .

Кольорові фосфатні стекла характеризуються більшою чистотою забарвлення і іноді більшою розмаїтістю спектрів поглинання видимого світла, ніж силікатні.

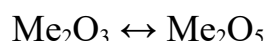
З фосфатних систем можуть бути отримані оптичні стекла, що поєднують високий показник заломлення з порівняно високим коефіцієнтом дисперсії.

Фосфатні стекла можуть бути як тугоплавкими, так і легкоплавкими. Тугоплавкі стекла синтезуються звичайно на основі безлужних систем $\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, до яких додаються оксиди V_2O_5 , SiO_2 . Вони мають високий електричний опір і починають розм'якшуватися тільки при температурах вище 600°C . Легкоплавкі фосфатні системи додатково включають у свій склад Li_2O , Na_2O , PbO , фториди і інші плавні і знаходять застосування як емалі на алюмінії.

Деякі види фосфатних стекол набувають властивість електретів — матеріалів, здатних накопичувати електричний заряд при опроміненні іонізуючим випромінюванням і втримувати його протягом тривалого часу.

5.2. Арсен, стибій, бісмут

Ці елементи можуть бути присутнім у склі у вигляді оксидів у двох ступенях окиснення: +3 і +5. Залежно від окислювально-відновних умов варіння може встановлюватися рівновага:



На цій рівновазі заснований один зі способів освітлення скла. При цьому вміст оксидів становить частки відсотків. У побудові скляної матриці вони не відіграють ніякої ролі.

У даному розділі розглянуті випадки, коли вміст оксидів досить високий, так що можна говорити про клас арсенітних, стибійнітних і бісмутитних стекол. У цих випадках названі елементи зберігають стабільно ступінь окиснення +3.

Арсен(III) оксид у склоподібному вигляді може бути отриманий шляхом плавлення даного оксиду в платиновому тиглі при високому тиску. Розплавлена маса повинна охолоджуватися шляхом загартування. Значно легше утворюють стекла бінарні системи $\text{Me}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3$ і $\text{MeO}-\text{As}_2\text{O}_3$.

Стибій(III) оксид також можна отримати у скловидному стані шляхом швидкого загартування. Sb_2O_3 у сполученні з деякими іншими компонентами поводить як склоутворювач. У бінарних системах $Me_2O-Sb_2O_3$ стибій(III) оксид може бути склоутворювачем. Стійкість антимонітних стекол поліпшується при введенні в їхній склад одночасно двох оксидів лужних металів (K_2O і Na_2O) і алюміній оксиду.

Бісмут(III) оксид безпосередньо не утворює скло, однак, на основі бісмут(III) оксиду виявилося можливим одержати стекла в системі $Li_2O-Al_2O_3-Vi_2O_3$. Бісмутитні стекла відрізняються надзвичайно високою густиною ($5,0-8,3г/см^3$) та високим показником заломлення ($1,80-2,22$).

5.3. Ванадій, ніобій, тантал

Оксиди ванадію, ніобію і танталу мають досить стійкий ступінь окислювання +5, хоча у відновних умовах можуть переходити в нижчу форму. У ролі склоутворювача виступають оксиди у яких метали мають ступінь окиснення +5.

Ванадій(V) оксид можна отримати у вигляді скла лише шляхом миттєвого загартування. Найбільш стійкі фосфато-ванадатні стекла $P_2O_5-V_2O_5$ і $Me_mO_n-P_2O_5-V_2O_5$, де Me_mO_n оксиди елементів від I до VI групи Періодичної системи хімічних елементів. Вміст V_2O_5 у яких може доходити до 90 мол. %.

Ніодим(V) оксид та тантал(V) оксид мало використовуються з економічних міркувань. Однак перший з них становить значний інтерес, як компонент технічних стекол електроніки.

Ніобійвміщуючі скловидні системи $Na_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ можуть бути основою для одержання прозорих ситалів, що мають електрооптичну активність, тобто здатність обертати площину поляризації світла під впливом поперечного електричного поля.

Запитання для самоконтролю до розділу 5

1. Опишіть області склоутворення в подвійних фосфатних системах.
2. Яка будова фосфатних стекол?
3. Який вплив оксидів лужних металів на структуру фосфатних стекол?
4. Опишіть роль оксиду алюмінію у фосфатних стеклах.
5. Які ви знаєте недоліки фосфатних стекол?
6. Які переваги фосфатних стекол перед силікатними?
7. Які особливі властивості мають фосфатні стекла?
8. У якому валентному стані можуть бути арсен, стибій та бісмут можуть бути присутні у склі?
9. Які властивості бінарних стекол арсен(III) оксиду?
10. Які властивості характерні для стибіатних стекол?
11. Які властивості характерні для бісмудіатних стекол?

Розділ 6. Елементи VI групи

6.1. Елементи основної підгрупи (сульфур, селен, телур)

Ці елементи носять назву халькогенів. Роль елемента S у скловарінні дуже багатопланова. Сульфур, що вводиться в шихту сульфатами, у вигляді сірчаного і сірчистого ангідридів, бере активну участь у створенні необхідних окисно-відновних умов, є прискорювачем варіння, освітлювачем. Сульфіди важких металів можуть служити прискорювачами варіння скла і каталізаторами в ситаловій технології. Сульфіди і селеніди деяких металів, особливо кадмію, є інтенсивними молекулярними барвниками.

У даному розділі розглянемо випадок коли халькогени, коли виступають в якості склоутворювача та утворюють халькогенідні стекла. Це склоподібні матеріали на основі сульфур, селену або телуру. Це елементи VI групи головної підгрупи Періодичної таблиці хімічних елементів.

Халькогенідні стекла суттєво відрізняються від оксидних. Вони характеризуються наявністю ковалентного зв'язку (оксидні стекла характеризуються переважно іонними хімічними зв'язками). Ширина забороненої зони (між валентною зоною та зоною провідності) може бути менше 3 eV). Наслідком чого матеріал має напівпровідникові властивості і непрозорість для видимого світла. Ширина забороненої зони може бути більше 10 eV).

Ці матеріали цікаві з різних причин:

- простота одержання цих сполук у склоподібній формі за допомогою відомих методів;
- велика стійкість халькогенідних стекол (наприклад системи As-S), мало схильних до девітрифікації та кристалізації;

- зона склоутворення досить широка, що сприяє розчинності допантів (елементів, що вводяться в мізерних кількостях і здатних принципово змінювати електронно-оптичні властивості;
- стекла негігроскопічні.

Унікальні фізичні та оптичні властивості відкривають нові області застосування. В даний час налічується шість сімейств халькогенідів. Ця класифікація заснована на групі, до якої належать елементи, що сполучаються з базовим халькогеном.

1. VI група. Власне халькогени: S, Se, Te.
2. V, VI група. As-S, P-S.
3. IV, VI група. Si-Se, Ge-Se.
4. III, VI група. B-S, In-Se.
5. Халькогени із металами. Mo-S, W-S, Ag-S-Ge.
6. Халькогени із галогенами. VI, VII група: As-Se-I, Te-Se-As-I

Найбільш відомі відносяться до типу V-VI та складаються з елемента арсену (As), фосфору (P) та елемента халькогену ($X = S, Se, Te$): As_2X_3, P_2X_3 . А також в системі As-S-Se. Також можливе одержання халькогенідних стекел з елементів IV-V-VI груп: Ge-As-Se, а також сполук, допованих іонами металів (d- і f- елементів)

Склади халькогенідних стекел звичайно розраховуються в атомних співвідношеннях між компонентами. Головними склоутворювачами серед подвійних сполук є селеніди арсену, германію, фосфору ($As_2Se_3, GeSe_2, P_2Se_3$) і сульфід арсену As_2S_3 та германію GeS_2 . Одержання телуридів у скловидному стані пов'язане з більшими труднощами. Телуриди звичайно вводяться в комбінації із селенідами і сульфідами.

Представлення хімічного складу здійснюється в атомних частках, або в стехіометричній формі. Наприклад, склад скла, що містить 40 ат. % арсену і 60 ат. % сульфуру, може бути представлений як $As_2S_3, As_{40}S_{60}$ або $As_{0,4}S_{0,6}$. Оскільки халькогенідні стекла, як правило, складаються з елементів, а не зі сполук, така форма вираження сполуки цілком доречна.

У розплавах S, Se, Te утворюються кільця і ланцюжки, які, з'єднуючись, формують структуру речовини в скловидному стані. Структурні моделі таких стекел побудовані на основі припущення про сильні ковалентні зв'язки між атомами халькогенів. При відносно низьких температурах розплави містять восьмичленні кільця, утворені ковалентними зв'язками між сусідніми атомами халькогенів. При високих температурах кільця перетворюються в дуже довгі ланцюжки, що утворюють полімерні структури, подібні до структур деяких фосфатних стекел.

Першим виробленим халькогенідом був трисульфід арсену (As_2S_3). Він вважається одним з найбільш стабільних оптичних стекел для інфрачервоної оптики.

Структурна одиниця скла V–VI типу As_2S_3 — пірамідальна, де атом арсену є вершиною піраміди з основою з трьох атомів і сірки (рис. 20).

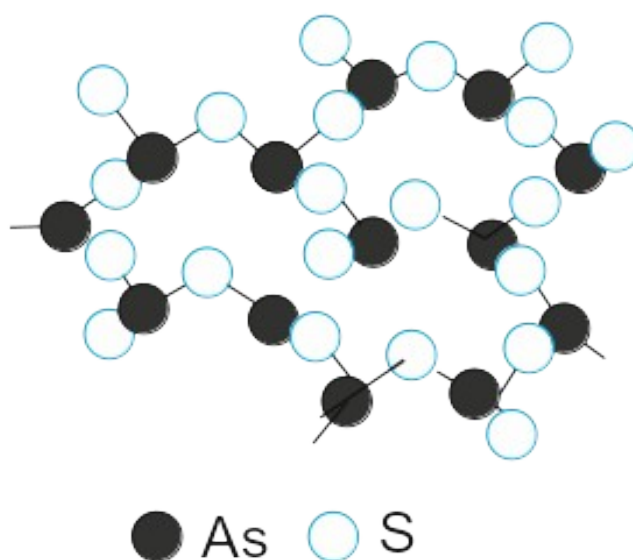


Рис.20. Будова скла на основі As_2S_3

Додавання атомів арсену в чистий халькоген (приклад: S) породжує зв'язки з трьома партнерами S-As-S, які викликають зв'язки, що зшивають структуру. Це призводить до збільшення в'язкості для матеріалу типу $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$, склад якого потрапляє в інтервал $15 < x < 45$. Атомна структура потрійної сполуки (тобто As–S–

Se) більш складна. Області склоподібного та несклоподібного утворення маткової речовини проілюстровані діаграмою (рис.21).

Халькогеніди легко дають скло при швидкості охолодження 100 К/с.

Ще більш швидке загартування потрібне для утворення скла складу As_2Te_3 , менш придатного для скловання ніж його аналог As_2S_3 .

Всі халькогенідні стекла легкоплавкі. Всі стекла мають високий коефіцієнт термічного розширення, високий показник заломлення і низьку температуру розм'якшення.

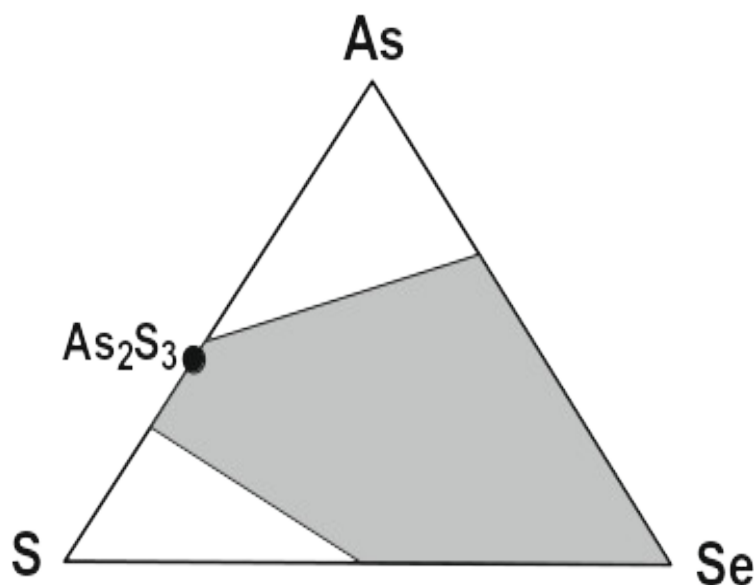


Рис. 21. Діаграма утворення склоподібного стану (заштрихована область) потрібних сполук As-S-Se

Їх твердість і модуль пружності в кілька разів менше твердості і модуля пружності силікатних стекел.

Оптичні властивості. Електромагнітна хвиля поглинатиметься склом, якщо її частота резонує з частотами коливань хімічних зв'язків. Халькогенідні скла складаються з катіонів та аніонів з підвищеною атомною масою порівняно зі склом на основі оксидів. Це має наслідком те, що частоти коливань хімічних зв'язків є відносно низькими. Халькогенідні скла забезпечують розширену оптичну прозорість в інфрачервоному діапазоні.

Границя пропускання зрушується убік більш довгих хвиль при переході від сульфідів до селенідів і телуридів. Так у системах Ge–As–X (де X = S, Se, Te) область пропускання сульфідних стекол лежить при 1-11,5 мкм, селенідних 1–15 мкм, телуридних 1–20 мкм рис. 22).

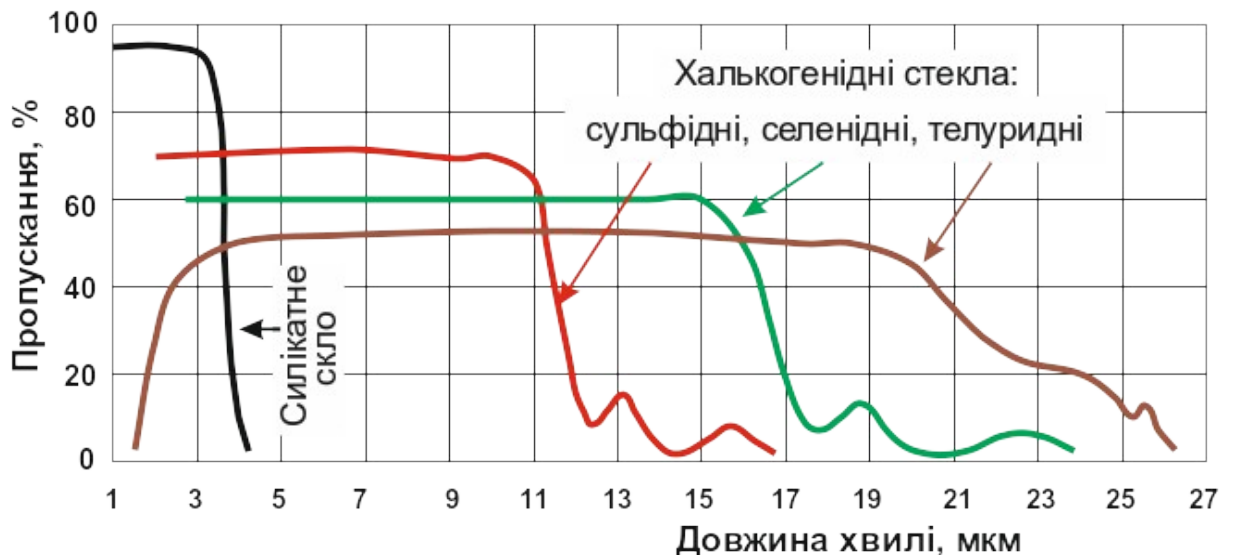


Рис. 22. Пропускання халькогенідних стекол в ІЧ-діапазоні у порівнянні із кварцовим склом

Через те, що в таких стеклах відсутній кисень, то вони добре пропускають випромінювання в ближній інфрачервоній області. У більшості випадків ці стекла непрозорі у видимій області, помітне пропускання починається з довжин хвиль більше 1 мкм.

У порівнянні з оксидними стеклами, частоти основних коливань зв'язків, що утворюють структурну сітку, набагато нижче, тому границя інфрачервоного пропускання лежить в області більш довгих хвиль, причому довжина хвилі границі прозорості збільшується в рядку S<Se<Te.

Халькогенідні стекла застосовуються для виготовлення вікон для інфрачервоної техніки.

Халькогенідні стекла мають електронну провідність, властиву напівпровідникам. Електронна провідність зберігається як у твердому, так і в розплавленому станах.

Халькогенідні стекла часто виявляють напівпровідникові властивості, тобто в порівнянні з оксидними стеклами, вони мають більш вузьку заборонену зону.

6.2. Елементи побічної підгрупи (молібден, вольфрам)

Ступінь окиснення молібдену і вольфраму в скляних розплавах стабільно рівне +6. Відповідні оксиди MoO_3 є родоначальниками молібдатних і вольфраматних стекол.

Використовуючи миттєве загартування можна одержати в напівскловидному виді чисті оксиди MoO_3 і WO_3 . Однак навіть у таких умовах ці оксиди будуть частково закристалізовані. Додаванням до оксиду MoO_3 невеликих кількостей другого оксиду, особливо типового склоутворювача, можна істотно змінити поведінку розплаву при охолодженні. Оксидами MoO_3 і WO_3 легко утворюють скло з P_2O_5 . У системі $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ утворюються стекла, що відрізняються особливо високою густиною (понад 6 г/см^3) і здатністю поглинати рентгенівські промені.

Запитання для самоконтролю до розділу 6

1. Опишіть роль елемента S у скловарінні.
2. Яка є відмінність халькогенідних стекол від оксидних?
3. Які ви знаєте позитивні властивості халькогенідних стекол?
4. Яка існує класифікація халькогенідних стекол?
5. Опишіть структуру халькогенідних стекол на прикладі As_2S_3 .

6. Опишіть основні властивості халькогенатних стекол.
7. Дайте характеристику оптичним властивостям халькогенатних стекол.
8. Опишіть особливості пропускання халькогенідних стекол в ІЧ-діапазоні у порівнянні із кварцовим склом.
9. Де застосовують халькогенатні стекла.
10. Опишіть умови утворення скла MoO_3 і WO_3 ?

Розділ 7. Елементи VII групи (флуор, хлор, бром, йод)

Присутність галогенів у склі можна розглядати у двох аспектах.

Перший аспект — це випадок, коли їхня кількість мінімальна (від часток до одиниць відсотків). Вони не беруть участь в утворенні структури стекол. Їхня роль обмежується стадією скловаріння, або вони надають склу певні надзвичайні властивості. На стадії скловаріння вони можуть прискорювати скловаріння, заглушати скломасу і т.д., а у кінцевому виробі надавати певні електрофізичні і оптичні властивості. Їх можна назвати функціональними компонентами.

Другий аспект — це випадок, коли атоми галогенів, беруть участь у побудові сітки скла, тобто виступають у ролі склоутворювачів.

7.1. Галогени, як функціональні компоненти

Галогени можна застосовувати в якості прискорювачів процесу варіння, плавнів, освітлювачів. Наприклад, флуориди відносяться до числа широко застосовуваних компонентів стекол і емалей. При введенні флуору у вигляді сполук Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , NaF , $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$, CaF_2 і ін. різко знижується в'язкість склоутворюючих розплавів. Тому фтористі сполуки застосовуються в скловарінні

для зменшення кількості лужних оксидів, що вводяться в скло, і для заміни дефіцитних плавнів, наприклад, борного ангідриду.

Розчинність флуору в оксидних стеклах обмежена. Його кількість, що розчиняється, не перевищує 3 мас. %. Надлишок виділяється у вигляді кристалічних флуоридів, роблячи скло опалесцентним або навіть непрозорим (молочним). Ця властивість використовується у виробництві опалових і молочних стекол. Флуормісні стекла легко пересичуються кремнеземом і мають значну тенденцію до виділення кристалів кристобаліту і тридиміту високої дисперсності (0,3-3,0 мкм).

Виробниче застосування хлоридів в скловарінні обмежується невеликими добавками (1–2%) в якості прискорювачів варіння. Також, присутність хлоридів знижує в'язкість розплаву та сприяють видаленню із скломаси міхурів. У силікатних склоутворюючих розплавах звичайно розчиняється не більше 0,35–0,75% Cl.

Броміди і йодиди також помітно прискорюють видалення міхурів з розплавленого скла під час варіння. Їхня дія як освітлювачів значно сильніше, ніж хлоридів. Однак, внаслідок токсичності і дефіцитності, в практиці скловаріння вони не використовуються.

Специфічні цінні властивості надає склу AgCl. Його присутність обумовлює фотохромні процеси, тому AgCl входить, як невід'ємний компонент фотохромних стекол. Такі стекла швидко темніють під дією яскравого денного світла (особливо при УФ-випромінюванні) і так само швидко просвітлюються після припинення опромінення. Процес цей оборотний.

7.2. Галогени як склоутворювачі

Галогени можуть бути основою для побудови просторової сітки скла, утворюючи, так звані, галогенідні стекла. Варіння таких стекол натикається на певні технічні проблеми, так як леткість, токсичність компонентів, що ускладнюють цей процес у порівнянні із традиційним скловарінням оксидних

стекло. Однак такі стекла відрізняються унікальними показниками експлуатаційних властивостей, які не можуть бути отримані в оксидних стеклах.

Галогеніди, як правило, відносно легкоплавкі. Для їхніх розплавів в області переходу в скловидний стан характерний дуже крутий нахил кривої: в'язкість-температура (короткі стекла). Заміна флуору на інші галогени сильно знижує в'язкість розплавів. Деякі галогенідні розплави, що містять йодиди, можуть мати T_g , близьку до кімнатної температури.

Галогеновмісні стекла — унікальний клас стекло з аніонною провідністю. Якщо в склі одночасно присутні два різних галогени, проявляється полігалогенідний, або поліаніонний, ефект, аналогічний полілужному ефекту.

Значну частину структури скла становлять аніони, тому їхній внесок у величину показника заломлення дуже суттєвий. Заміна іонів оксигену оксидних стекло на іони флуору, який менше поляризується, сильно зменшує показник заломлення.

Флуоридні стекла мають відносно високу прозорість у ближньому ІЧ-діапазоні. Вони звичайно мають довгохвильову границю пропускання біля 6–8 мкм. Заміна флуору на хлор може зсунути границю до 12–14 мкм; тоді як заміна на бром Вг або йоду І може зсунути край до 20 мкм і 30 мкм відповідно. Однак стекла на основі Вг або І мають незадовільні фізичні і хімічні властивості, що перешкоджає їхньому широкому застосуванню.

Флуороберилатні стекла. Розплави BeF_2 мають відносно низьку в'язкість. Додавання флуоридів лужних металів ще більше знижує в'язкість. BeF_2 містить берилієво-флуоридні тетраедри, схожі на аналогічні структурні групи кварцу. Розміри іонів Be^{2+} і F^- , а також Si^{4+} і O^{2-} майже співпадають, тому скловидний берилій флуорид дуже схожий на скловидний кремній(IV) оксид, і його структурна сітка побудована з тетраедрів, з'єднаних всіма чотирма вершинами. Однак зв'язки в структурі BeF_2 істотно слабкіше, ніж у структурі SiO_2 , що проявляється у властивостях відповідних стекло.

Ряд бінарних систем, що містять BeF_2 і флуориди лужних або лужноземельних металів можна отримати у скловидному стані. Чистий флуорид берилію найменш схильний до кристалізації, а додавання до нього інших

флуоридів послабляє стійкість скловидного стану. Для підвищення хімічної стійкості, вміст BeF_2 у склі обмежують 30–40 мол. %. З інших флуоридів до складу скла звичайно вводять флуориди алюмінію, магнію, кальцію, стронцію й барію. Флуориди лужних металів не використовують через низьку хімічну стійкість. BeF_2 досить гігроскопічний.

До найцінніших якостей флуороберилатних стекол відносяться їхня висока стійкість до дії жорстких випромінювань (ультрафіолетові, рентгенівські, γ -промені) і таких агресивних середовищ як F_2 і HF . Вони мають також підвищене пропускання в суміжних до видимого діапазону УФ- і ІЧ-областях спектра. Початок пропускання в ультрафіолетовій області лежить при $\lambda = 1850\text{Å}$. Область пропускання в інфрачервоному спектрі доходить до $\lambda = 5,5$ мкм.

Показник заломлення їх нижче, ніж будь-яких інших типів стекол. Показник заломлення чистого BeF_2 дорівнює 1,275. Флуороберилатні стекла знаходять застосування в різних областях оптотехніки.

Стекла на основі ZnCl_2 . Серед хлоридів у скловидний стан можна перевести лише окремі сполуки. Краще інших досліджені властивості скловидного цинк хлорид. Його коефіцієнт розширення надзвичайно високий: $>300 \cdot 10^{-7} 1/\text{K}$, температура початку розм'якшення $\sim 100^\circ\text{C}$.

ZnCl_2 не проявляє таку ж схильність до склоутворення, як BeF_2 . Скловидний ZnCl_2 легко розчиняється у воді, через що має обмежене застосування. Добавка галогеніду лужного металу полегшує склоутворення і дозволяє формувати вироби великого розміру. Вважають, що його сітка складається із $\text{Zn}-\text{Cl}$ тетраедрів, зв'язаних своїми вершинами. Вони схожі на тетраедри, що існують в BeF_2 і SiO_2 .

Скло з MgF_2 — твердий зносостійкий матеріал, стійкий до теплових та механічних навантажень. Вироби з MgF_2 використовуються в спектральному діапазоні: 0,11–7,5 мкм. З магній фториду виготовляють оптичні компоненти для УФ, видимого та ІЧ-діапазонів, коли потрібна висока зносостійкість та довговічність. Вплив випромінювання на матеріал не приводить до появи центрів забарвлення.

Скло на основі флуоридів важких металів. Останнім часом широке практичне застосування набули стекла на основі флуоридів важких металів ZrF_4 або HfF_4 . Їх вміст може варіюватися у межах 50–70%. Основними модифікаторами сітки в цих стеклах зазвичай є BaF_2 у кількості близько 30 мол.%, а також LaF_3 , AlF_3 , NaF . Найбільше практичне застосування належить склу наступного складу: $53ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 4LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 20NaF$.

Таке скло має широке вікно прозорості в діапазоні від 0,22 мкм в УФ-діапазоні до 7 мкм в ІЧ-діапазоні (рис. 23).

Найбільш перспективне застосування такого скла для волоконної оптики. Флуоридні волокна становлять інтерес для наступних областей застосування: спектрометрія, астрономія, волоконні лазери та джерела інфрачервоного випромінювання.

Межа пропускання інфрачервоного випромінювання суттєво зсунута на кілька мкм у бік довгих хвиль у порівнянні з еталонним склом, яким є кварц. Це обумовлює зниження згасання лазерного сигналу в таких волокнах на порядок порівняно із кварцовим склом.

Теоретичне згасання у цих стеклах може становити лише 10^{-3} дБ/км на довжині хвилі близько 3,5 мкм.

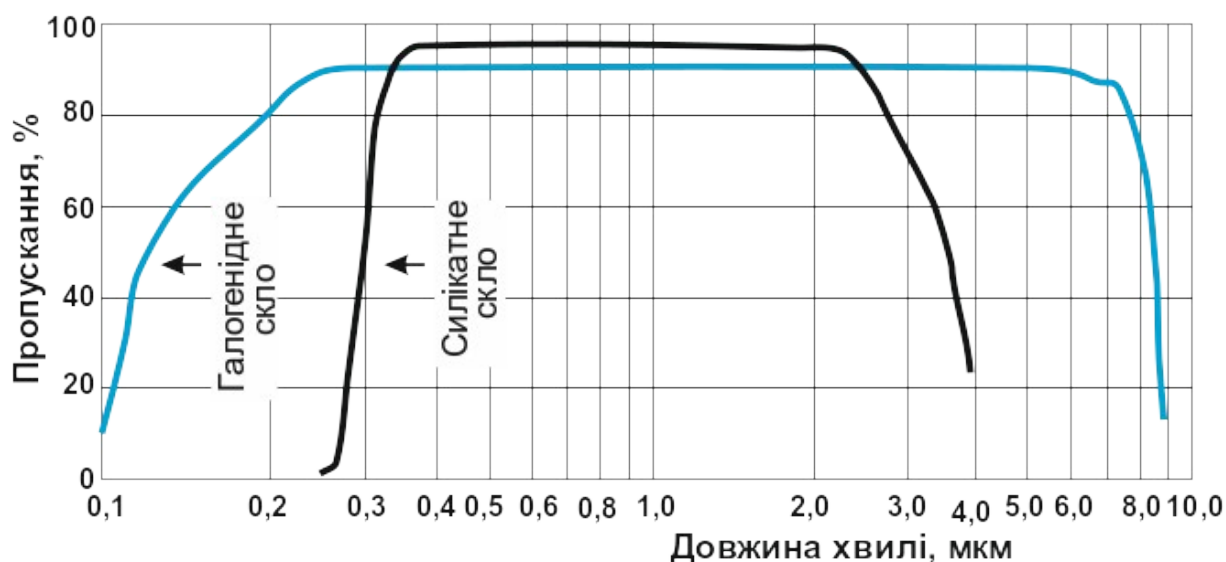


Рис.23. Пропускання галогенідних стекел у порівнянні із силікатними

Це вказує на теоретичну можливість їх використання для безперервного кабелю зі скловолокна без повторювачів для трансконтинентального або трансокеанського зв'язку. Такий неповторний зв'язок був би неможливим в оксидних стеклах.

Скло виготовляється методом плавлення. Вихідна сировина (фториди) для виготовлення світловодів повинна мати чистоту вище 99,999%. Шихту плавлять в платинових тиглях при температурі 800–1000°C. Під час плавлення підтримується захисна атмосфера для видалення кисню та домішок OH^- , які погіршили б пропускання в ІЧ-діапазоні.

Для виготовлення оптичних деталей розплав відливають у металеву форму для забезпечення високої швидкості охолодження і уникнення кристалізації. Потім заготовки відпалюються. Попри поширену думку, флуоридні стекла дуже стабільні навіть у вологій атмосфері і зазвичай не вимагають сухого зберігання.

Запитання для самоконтролю до розділу 7

1. Яка роль галогенів у скловарінні?
2. Де застосовують флуориди у скловилобництві.?
3. Де застосовують хлориди у скловиробництві?
4. Опишіть використання бромідів і йодидів у скловарінні.
5. Як специфічні властивості скла отримуємо при введенні в нього AgCl ?
6. Охарактеризуйте галогени як склоутворювачі.
7. Опишіть аніонну провідність галогенідних стеклах.
8. Яка будова флуороберилатних стекол?
9. Які властивості характерні для флуороберилатних стекол?
10. Опишіть основні особливості стекол на основі ZnCl_2 .
11. Опишіть основні особливості стекол на основі MgF_2 .
12. Які властивості характерні для скла на основі флуоридів важких металів?

13. Охарактеризуйте оптичні властивості флуоридних стекол.
14. Назвіть особливості пропускання галогенідних стекол у порівнянні із силікатними в залежності від довжини хвилі світла.

Розділ 8. Компоненти стекол особливої функціональності

Особливість цих компонентів полягає в тому, що їхня роль у формуванні матриці скла, як правило, мінімальна. Однак, їх присутність, навіть у мізерно малих кількостях, може кардинально змінювати багато технологічних характеристик скломаси і фізико-хімічні властивості готового скла.

8.1. Оксиди елементів змінної валентності

Оксиди елементів змінної валентності застосовуються як компоненти напівпровідникових і ізоляторних, оптичних і радіаційно-стійких, фоточутливих і дозиметричних стекол, як барвники і знебарвлювачі, глушители і кристалізатори, плавні і освітлювачі, соляризатори і антисоляризатори, як поверхнево-активні речовини, коагулянти і антикоагулянти та ін.

Багато елементів під час варіння скла легко переходять з одного валентного стану в інший і часто співіснують у різних ступенях окиснення (Cu, Ag, Mn, Fe, U, Ce, Sn, V, As, Sb, Si, Se, Cr). Деякі елементи можуть змінювати свою валентність при більш радикальних умовах (Co, Ni, Tl, Au, Ti, Bi, Mo, W). Ступінь окиснення перерахованих елементів у розплаві і у склі залежить від наявності окисників і відновників у шихті, газової атмосфери в печі, температури варіння скла і режиму термообробки виробів, складу скла та ін. Перехід нижчих оксидів у вищі відбувається під впливом кисню, що проникає в розплав з атмосфери печі, або внесеного в скло з компонентами шихти (нітрати, пероксиди).

З підвищенням лужності скла частка оксиду в більш високому ступені окиснення, як правило, зростає. Вплив температури неоднозначний.

При наявності в склі одночасно двох оксидів, здатних змінювати свій ступінь окиснення, вони взаємодіють один з одним як окисник і відновник.

По окисній здатності вищі оксиди розміщуються у наступному порядку:



Кожен попередній оксид окиснює нижчі форми наступних.

Нижчі оксиди розміщуються у зворотньому порядку по їхній відновній здатності:



Схема можливих окисно-відновних перетворень для деяких оксидів із зміною валентністю наведена на рис. 24.

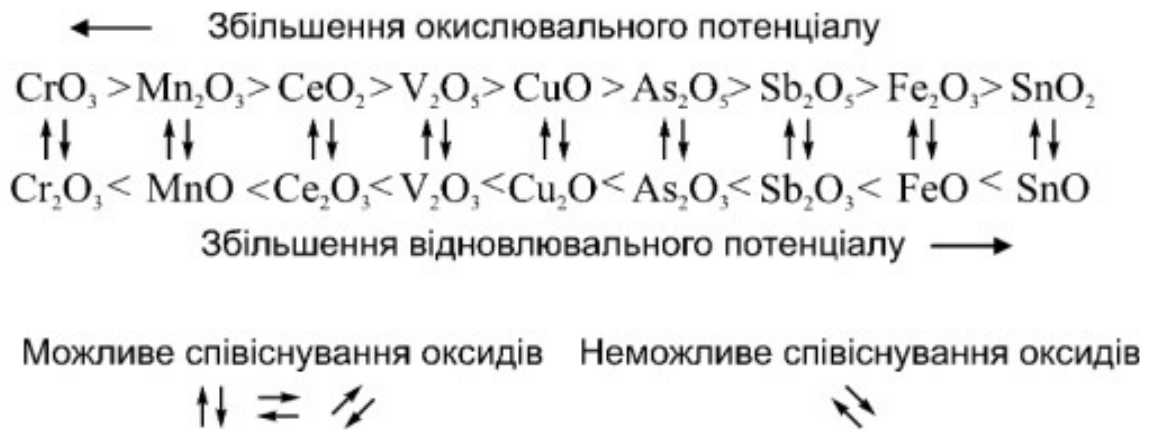


Рис. 24. Взаємні окисно-відновні перетворення деяких оксидів

Розглянемо різні функції оксидів змінної валентності в стеклах.

8.2. Барвники

Барвники скла - це сполуки, що надають скломасі кольору. Їх поділяють на дві групи: молекулярні (переважно оксиди важких та рідкоземельних металів) і колоїдно-дисперсні (колоїдне металічне золото, срібло, мідь, селенід кадмію та з'єднання сурми) (табл. 8. 1).

Серед оксидів елементів змінної валентності типовими барвниками силікатних стекол є FeO , Fe_2O_3 , CoO , NiO , Mn_2O_3 , V_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , CrO_3 , UO_2 , CuO , Cu_2O , Ag_2O . Ці оксиди застосовуються у виробництві кольорових стекол і спеціальних світлофільтрів.

У промисловому виробництві найчастіше використовують наступні барвники: хроміт заліза ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) — у виробництві зеленого тарного скла і кольорового листового скла; оксид заліза (Fe_2O_3) — як барвник для зеленого та бурштинового скла; оксид кобальту — для синього скла; металевий селен (селеніт цинку або натрію) у великих кількостях використовується для виробництва бронзового скла.

Таблиця 8.1 – Характеристика барвників для скла

Колір скла	Характеристика	Барвник
------------	----------------	---------

Молекулярні		
Жовтий	Світло-жовтий чистого тону	Оксид церію (Ce_2O_3)
	Насичений жовтий	Сірчистий кадмій (CdS)
	Жовто-зелений	Оксид заліза (Fe_2O_3)
	Блідий жовто-зелений із флуоресценцією	Оксид урану (U_3O_8)
Топаз	Золотисто-жовтий із фіолетовим або іншим темним відтінком	Оксид марганцю (KMnO_4) із додаванням оксиду заліза або оксиду нікеля
Зелений	Світлий ніжно-зелений	Оксид празеодиму (Pr_2O_3)
	Світлий чисто-зелений	Оксид ванадію (V_2O_5)
	Зелений чистого тону	Оксид хрому (Cr_2O_3)
	Брудно-зелений (пляшковий)	Оксид заліза (Fe_3O_4)
Смарагд	Темно-зелений чистого тону високої інтенсивності	Оксид хрому в (Cr_2O_3) у присутності оксиду міді (CuO)
Розаліновий	Чисто рожевий, рожевий	Металічний селен (Se) у присутності оксидів калію, цинку
	Рожевий із жовто-коричневим відтінком	Металічний селен (Se) у присутності оксидів натрію
Рожевий	Ніжно-бузковий	Металічний селен (Se)
Кораловий	Оранжево-червоний із заглушеного скла	Сірчистий кадмій (CdS) у присутності селену (Se)
Фіолетовий	Фіолетовий із червоним або синім відтінком	Оксид марганцю (MnO_2 , KMnO_4)
Бірюзовий	Яскраво-блакитний	Мідний купорос (CuSO_4), оксид міді
Кобальтовий	Інтенсивно-синій чистого тону	Оксиди кобальту (Co_2O_3 , CoO Co_3O_4)
Сапфір	Синій малої інтенсивності з лілово-бузковим відтінком	Оксид кобальту у присутності оксиду міді
Марблін	Чорний, на просвіт інтенсивно-фіолетовий	Великі концентрації оксидів заліза, марганцю та ін.
Димчастий	Сіро-чорний малої інтенсивності з фіолетовим або жовтим відтінком	Суміш оксидів хрому, нікелю та сурьми
	Колоїдно-дисперсні	
Селеновий рубін	Яскраво-червоний із помаранчевим відтінком	Селен (Se) у присутності сірчистого кадмію (CdS)
Мідний рубін	Насичено-червоний	Оксид міді (Cu_2O)
Золотий рубін	Рожевий із бузковим відтінком	Хлорне золото (AuCl_3)
Колоїдне срібло	Жовтий бурштиновий	Ag

Молекулярні барвники розчиняються у скломасі, тобто знаходяться у склі у вигляді істинного молекулярного розчину. Інтенсивність їх забарвлення залежить від концентрації барвника.

Як видно з табл. 8.1, молекулярні барвники здатні надати склу будь-якого кольору, крім чистого насичено-червоного. У групі молекулярних барвників виділяють підгрупу рідкоземельних барвників, які характеризуються дуже чистими, але слабкими (відтіочними) кольорами. Наприклад, оксиди празеодиму і ванадію надають склу ніжно-зелений, оксид церію – ніжно-жовтий, а неодиму ніжний рожево-фіолетовий колір. Таке забарвлення майже непомітне в тих частинах виробів, де шар скла тонкий. Колоїдно-дисперсні барвники знаходяться у склі у вигляді колоїдного розчину (дрібних кристалів) і забарвлюють скло в червоний колір (рубінове скло), за винятком колоїдного срібла. Останнє забарвлює скло в жовтий (бурштиновий) колір. Забарвлення скла колоїдними барвниками є більш складною технологічною операцією. У процесі виготовлення скло отримують безбарвним. Забарвлення (колір) з'являється під час вторинного нагрівання – так званої операції «наведення», у процесі якого утворюються колоїдні частинки металу визначеної дисперсності. Характер забарвлення і ступінь його інтенсивності залежать від величини колоїдних частинок, концентрації барвника й окисдно-відновлювальних процесів під час варіння скломаси. Завдяки введенню колоїдно-дисперсних барвників отримують такі види скла: золотий, мідний, селеновий, сурм'яний рубін і коралове скло. Золотий рубін одержують уведенням до складу шихти розчину хлорного заліза, яке у процесі варіння скломаси розкладається з виділенням металевого золота. Залежно від розмірів колоїдних частинок золота скло набуває від світло-рожевого до темно-пурпурового забарвлення. Мідний рубін одержують уведенням до складу шихти закису міді, який відновлюється до металеві колоїдної міді і надає склу темно-вишневого забарвлення. Селеновий рубін має яскраво-червоне забарвлення з помаранчевим відтінком на просвіт. Залежно від кількісного співвідношення сполук селену й сірчастого кадмію забарвлення може змінюватися від помаранчового до червоного. Уведення до складу шихти оксиду цинку підвищує якість кольору. Сурм'яний рубін отримують уведенням до складу шихти сполук

сурми, додаючи вуглець як відновлювач. Колір насичений темно-червоний. Коралове скло – це глушене молочне скло, забарвлене селенідом кадмію у гранатовий колір. Ефект глушника у склі обумовлюється розсіюванням світла частинками-глушниками, показник заломлення яких відрізняється від показника заломлення основного скла.

8.3. Знебарвлювачі

Практично у всіх сировинних матеріалах у якості домішки присутнє Fe_2O_3 , що призводить до небажаного забарвлення скла. У склі залізо може знаходитися у вигляді іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} . FeO забарвлює скло в синьо-зелений колір, а Fe_2O_3 в жовто-коричневий. Однак забарвлююча здатність FeO має вищу забарвлюючу здатність у порівнянні з Fe_2O_3 . Для усунення небажаного кольорового відтінку скла проводять його знебарвлення. Для цього використовують методи хімічного та фізичного знебарвлення скла. При хімічному знебарвленні знижується інтенсивність забарвлення скла, а при фізичному — до складу шихти додають барвники, що надають склу відтінок, додатковий до зеленого кольору обумовлене присутністю оксидів заліза.

Фізичні знебарвлювачі — це сполуки, що надають склу рожево-бузкові кольори: манган(III) оксид Mn_2O_3 (0,15–0,35 %), суміші барвників — селен і оксиду кобальту (0,005–0,01 % Se, 0,0001 % CoO) або рідкісноземельних оксидів: церію, неодиму. Такі кількості фізичних знебарвлювачів забезпечує фізичне знебарвлення скломаси при вмісті оксидів заліза менше 0,1 мас. %. Як знебарвлювачі використовуються також такі барвники, як оксид нікелю NiO , оксид ербію Er_2O_3 , оксид неодиму Nd_2O_3 . Металевий селен (селеніт цинку або натрію) у слідових кількостях також використовується як знебарвлювач (коректор кольору).

Замість оксидів церію та неодиму у склад скла використовують також рідкісноземельними концентратами та нітратами цих елементів. Оксиди мангану і рідкісноземельних елементів є також і хімічними знебарвлювачами. Вони розкладаються з виділенням кисню, який переводить оксиди двовалентного

феруму в тривалентну форму, для якої інтенсивність забарвлення в багато разів менше, у чому і полягає механізм хімічного знебарвлення. Чисто хімічними знебарвлювачами можуть бути сильні окиснювачами — суміші нітратів та трьохвалентних оксидів арсену і стибію (по 0,02–0,05 % по масі As_2O_3 і Sb_2O_3) або церій(IV) оксид (0,1–0,2 %).

8.4. Люмінесцючі речовини

Класичними люмінесцючими речовинами є сполуки урану. Здатність до люмінесценції надає лише шестивалентний уран, очевидно, у формі уранілу $(\text{UO}_2)^{2+}$, що грає роль катіона і утворює уранілсилікати. Умови варіння скла повинні бути окисними.

Яскраву люмінесценцію стекол викликають також добавки оксидів Cu_2O , MnO , Ag_2O , V_2O_5 і ін. Двовалентний манган — один з найбільш перспективних активаторів стекол, придатних для виготовлення катодолюмінесцентних екранів. Дуже слабо викликають люмінесценцію скла, що містять тривалентне залізо, тоді як двовалентне залізо є сильним *гасником* люмінесценції.

8.5. Коагулянти і стабілізатори

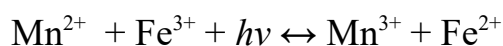
Характер фарбування скла колоїдними металами (Cu, Ag, Au) суттєво залежить від ступеня дисперсності колоїдних часток. Ріст часток відбувається під час охолодження при виробленні або відпалі виробів в інтервалі температур 500–800°C (наведення скла). Оксиди елементів змінної валентності здатні регулювати хід процесу утворення і росту колоїдних часток. Одні сповільнюють ріст часток, інші — прискорюють. До перших насамперед відносяться оксиди олова. Наявність у склі оксидів олова запобігає укрупненню металевих часток міді, срібла, золота і наведення скла робиться більш стабільним. Очевидно, відбувається реакція типу:



Станум(II) оксид відіграє роль відновника, а станум(IV) оксид — роль стабілізатора. Тому наявність оксидів олова у високоякісних стеклах, забарвлених колоїдними металами, дозволяє забезпечити якісне забарвлення скла.

8.6. Соляризатори

Соляризація — це поява або зміна забарвлення скла під дією сонячного випромінювання. Вона обумовлена переносом електронів між іонами змінної валентності. Наприклад, скло, знебарвлене манган(II) оксидом (MnO), після тривалого опромінення сонячним світлом набуває червонуватого забарвлення. У цьому випадку світловий квант $h\nu$ відриває від іона мангану електрон, що захоплюється іоном заліза.



При нагріванні соляризовані стекла знову відновлюють свою початкову прозорість. Отже, реакції соляризації є оборотними.

8.7. Компоненти fotocутливих стекел

Елементи змінної валентності, здатні легко переходити з іонного стану в металевий (срібло, золото, мідь, паладій), відіграють визначальну роль у складі fotocутливих стекел. У якості fotocутливих найчастіше застосовуються стекла, що містять срібло, яке вводиться у шихту у вигляді AgCl (0,001–0,7%), і оксидів церію, арсену, стибію, стануму, купрумму.

Під впливом ультрафіолетового опромінення в світлочутливих стеклах відбуваються фотохімічні реакції типу:



де $h\nu$ -квант світлової енергії.

Після опромінення через трафарети і діапозитиви в fotocутливих стеклах утворюються приховані зображення. Щоб виявити і закріпити зображення, досить лише нагріти скло до 560–580°C. При термообробці частки металевого срібла коагулюють і утворюють центри кристалізації. Таким чином, на опромінених тих ділянках формуються явні кольорові зображення, які вони можуть заглушатися.

Заглушена частина скла здатна легше розчинятися в плавиковій кислоті. Ця властивість використовується для гравірування скла хімічним способом.

8.8. Компоненти дозиметричних стекел

В стеклах, що містять катіони змінної валентності, під впливом радіації може змінюватися ступінь окиснення одного або декількох іонів, а разом з тим змінюються і спектри поглинання видимого світла. Про дозу опромінення можна судити по зміні оптичної щільності стекел для характерних довжин хвиль. Для цілей дозиметрії можуть використовуватися фосфатні стекла, забарвлені оксидами церію, титану, хрому, вольфраму, міді, кобальту, нікелю, ванадію, заліза, молібдену.

8.9. Компоненти радіаційно-стійких стекел

Звичайні натрієвовапнянокремнеземні стекла набувають сіре забарвлення (темніють) під впливом радіоактивних випромінювань при дозах понад 10^4 Р. Радіаційно-стійкі стекла не темніють під впливом помірних доз радіоактивних випромінювань і застосовуються в реакторній техніці для конструювання різних оптичних систем.

Найбільшу радіаційно-оптичну стійкість мають стекла, до складу яких входять елементи змінної валентності, що не є барвниками (Sn, Sb, As, Nb, Bi). Оксиди As_2O_3 , Sb_2O_3 , уведені до складу звичайних оптичних стекел, також сприяють збереженню прозорості останніх, або їхньому зворотному проясненню після закінчення процесу опромінення. Зворотне прояснення потемнілих стекел різко прискорюється шляхом їхнього нагрівання до 150–400°C (термічне

вицвітання). При певних режимах термообробки початкова прозорість опромінених стекол повністю відновлюється.

8.10. Компоненти напівпровідникових стекол

Компоненти, що утворюють іони змінної валентності, впливають на електричні властивості стекол. Різку зміну електричних властивостей стекол викликають оксиди мангану та феруму. При введенні оксидів феруму в безлужні силікатні і боратні стекла замінюючи SiO_2 , B_2O_3 , Me_mO_n , MeO , як правило, різко знижується об'ємний опір.

8.11. Парамагнетики і феромагнетики

Оксиди феруму, кобальту, ніколу надають звичайному діамагнітному склу парамагнітні властивості. Вже при введенні 1 мас. % оксидів Fe_2O_3 , CoO , NiO скло стає слабо-парамагнітним. При введенні у скло Fe_2O_3 у межах 10–30% скло набуває властивостей, близьких до феромагнітних. Шляхом кристалізації скла можна різко підсилити його феромагнітні властивості. Найбільший практичний інтерес представляють сполуки, здатні виділяти у вигляді кристалічних фаз ферити типу шпинелі $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, де $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Mn}+\text{Zn}, \text{Ni}+\text{Zn}, \text{Li}+\text{Zn}$.

8.12. Поверхнево-активні речовини

Вищі оксиди ванадію, хрому, молібдену, вольфраму, сірки (V_2O_5 , CrO_3 , MoO_3 , WO_3 , SO_3 , As_2O_5) вже при невеликих концентраціях здатні сильно знижувати поверхневий натяг силікатних розплавів. Поверхнево-активні речовини широко використовуються в практиці, звичайно в невеликих дозах, зокрема, для поліпшення покривної здатності емалей, глазурей, припоїв.

8.13. Освітлювачі

Освітлювачами називаються речовини, що різко прискорюють процес позбавлення в'язкого розплаву від міхурів під час варіння. Арсен(III) оксид,

сурми, сірки — класичні *освітлювачі* силікатних розплавів. Всі *освітлювачі* звичайно вводяться в шихту в невеликих кількостях. As_2O_3 і Sb_2O_3 застосовуються в комбінації з сульфатами натрію, калію, барію, а SO_3 вводиться у вигляді сульфатів.

На відміну від трьохвалентних оксидів арсену і стибію, сила дії сульфатів перебуває в різкій залежності від температури варіння скла. При низьких температурах варіння присутність SO_3 у склі майже не позначається на процесі освітлення. Чим вище температура варки, тим більш різко виявляється роль сульфатів як освітлювачів. Сульфати є високотемпературними освітлювачами. Ефективність сульфатів виступає повною мірою при температурах 1400-1500°C.

8.14. Глушители, кристалізатори, нуклеатори, люстри

Серед оксидів змінної валентності в ролі глушителей у тих або інших випадках виступають CeO_2 , V_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , MoO_3 , WO_3 .

Кристалізаторами називаються сполуки, що утворюють при охолодженні склоутворюючих розплавів окремі крупні кристали. Вони застосовуються як компоненти декоративних кристалічних глазурей для керамічних виробів. Стародавнім засобом прикраси виробів вважаються авантюринові глазури, що містять у високих концентраціях оксиди Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 (до 15–30 мас. %). Під час повільного охолодження виробів після випалу ці глазури кристалізуються, створюючи декоративні ефекти, подібні до природного мінералу авантюрину. Можуть бути отримані і масивні авантюринові стекла.

Люстрами називають тонкі іризуючі (райдужні) плівки, нанесені на поверхню скляних або глазурованих виробів спеціальними способами. Іризація викликається відновленням деяких оксидів (Ag_2O , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , UO_3 і ін.), що входять або до складу скла, або таких, що наносяться на поверхню виробів у вигляді тонкомолотих суспензій разом з інертними речовинами. Щоб відновити оксиди та отримати іризуючу декоративну поверхню, вироби обробляють димом від спалювання нафти, смоли, нафталіну і т.д.

8.15. Оксиди рідкоземельних елементів

Оксиди Nd_2O_3 , Pr_2O_3 , CeO_2 і Ce_2O_3 відомі як барвники. Стекла, що містять близько 4% Nd_2O_3 , характеризуються своєрідною грою кольору, властивою мінералу олександриту, і тому названі «олександритовими». Їхнє подвійне забарвлення викликане крутою і інтенсивною смугою поглинання (570-590 нм), що розділяє видиме світло на дві частини — синю і червону.

У якості знебарвлювачів застосовуються CeO_2 і Nd_2O_3 . Церій(IV) оксид — один з найсильніших хімічних знебарвлювачів, що здатний різко знижувати вміст ферум(III) оксид в склі.

Сполуки церію становлять значний інтерес для практики скловаріння у зв'язку з їхньою здатністю захищати прозоре скло від потемніння під впливом іонізуючої радіації. CeO_2 — неперевершений по ефективності компонент радіаційно-стійких стекол. Шляхом введення церій(IV) оксиду можна зменшити потемніння стекол від опромінення в сотні та тисячі разів.

Запитання для самоконтролю до розділу 8

1. Опишіть особливості поведінки оксидів елементів змінної валентності у скловиробництві.
2. Опишіть схему можливих окисно-відновних перетворень оксидів із зміною валентністю.
3. Як використовують оксиди елементів змінної валентності в якості барвників?
4. Які барвники використовують для забарвлення скла?
5. Які методи використовують для усунення небажаного кольорового відтінку привнесеного в скло оксидами феруму?
6. Які люмінесцентні речовини використовують у скляній промисловості?
7. Які коагулянти і стабілізатори застосовують при колоїдному забарвленні скла?
8. Які компоненти забезпечують напівпровідникові властивості стекол?

9. Як застосовують соляризатори у виробництві скла?
10. Які ви знаєте компоненти fotocутливих стекол?
11. Які компоненти входять до складу дозиметричних стекол?
12. Які компоненти входять до складу радіаційно-стійких стекол?
13. Які компоненти входять до складу напівпровідникових стекол?
14. Що таке скляні парамагнетики і феромагнетики?
15. Як використовують вищі оксиди ванадію, хрому, молібдену, вольфраму, сірки в якості поверхнево-активних речовин?
16. Що таке освітлювачі скла?
17. Опишіть використання оксидів металів змінної валентності в якості глушителів, кристалізаторів, нуклеаторів, люстр.
18. Як використовують оксидів рідкоземельних елементів в якості барвників скла?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

Основна

1. Інноваційні технології у виробництві спеціального та побутового скла [Електронний ресурс] / М. М. Племянніков, А. П. Яценко, І. В. Пилипенко, Б. Ю. Корнілович // Київ. КПІ ім. І. Сікорського. — 2018. 298 с.
2. Племянніков М. М. Хімія і технологія скла. Високотемпературні процеси / М. М. Племянніков, А. П. Яценко, Б. Ю. Корнілович. — Київ: Освіта України, 2015. — 183 с.
3. Яцишин Й.М. Технологія скла: Ч.1. «Фізика і хімія скла» — Львів: Видавництво НТУ «Львівська політехніка», 2001. — 188 с.
4. Яцишин Й.М. Технологія скла: Ч.2. «Технологія скляної маси» — Львів: Видавництво «Бескид Біт», 2004. — 250 с.
5. Vogel W. *Glass chemistry*. Springer Science & Business Media, 2012. — 464 p.

Допоміжна

1. Силікатне матеріалознавство [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня доктора філософії 161 «Хімічні технології та інженерія» / М. М. Племянніков, В. Ю. Тобілко; КПІ ім. Ігоря Сікорського. — Електронні текстові дані (1 файл: 20,50 Мбайт). — Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. — 103 с.
2. Корнілович Б.Ю. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів: навчальний посібник / Корнілович Б.Ю., Андрієвська О.Р., Племянніков М.М., Спасьонова Л.М.; за ред. чл.-кор. НАН України Б.Ю. Корніловича. — К.: «Освіта України», 2013. — 178 с.
3. Племянніков Н.Н., Крупа А.А. Хімія та теплофізика скла. Навчальний посібник. — К.: НТУУ «КПІ» 2000. — 559 с.
4. Шаєффер Н.А. Технология стекла. Пер. с немецкого / Под общ. ред. Н.И.Минько. — Кишинев: Изд-во «СТІ-Print», 1998. — 179 с.
5. Rao, K. J. *Structural chemistry of glasses*. Elsevier: Амстердам. 2002. — 568 p.
6. Paul A. *Chemistry of glasses*. Springer Science & Business Media, 1989. — 380 p.

Предметний показчик

А	Боросилікатні системи, 31-33, 37, 38
Алюміній, 36-38, 46	Бром, 54, 56
Арсен, 45-47, 49, 62, 63,66	Броміди, 55,59
Б	В
Барвник, 60-62, 67	Ванадій, 46
Бор, 5, 27-34, 37,38	Вольфрам, 53
Боратні стекла 28,31	
Борна аномалія, 30	
Бороксольні цикли, 28	Г
Боросилікатне скло, 31, 34	Германій, 39
	Гідроген, 19

Гідроксильні групи, 19

Глушители, 60, 69

Е

Ефектом придушення, 22

З

Знебарвлювачі, 60-62, 67

Забарвлення скла, 61, 63

Захаріасен, 6, 13

Й

Йод, 54-56, 59

К

Калій, 17

Кварцове скло, 6-8, 12-13

**Кремнезем, 6, 7, 13, 14, 16, 21, 28, 34,
37,44,54**

Кристалізатори, 60, 69

**Кристалізаційна здатність, 13, 18,
23**

Л

Літій, 70

Ліквация, 31, 38

Люмінесцентні речовини, 65

Люстри, 66

М

Мікротвердість, 25

Містковий атом, 15, 36

Модифікатори, 37

Н

Натрій, 17,19, 29, 32

Натрієвоборосилікатні, 33, 38

**Напівпровідникові властивості, 48,
52**

Ніобій, 46

Нуклеатори, 69

О

Окиснення, 39, 45, 46, 53, 60

**Оксиди рідкоземельних елементів,
69**

Освітлення скла, 45

Освітлювачі, 54, 55, 60, 68

П

Парамагнетики, 68, 70

**Поверхнево-активні речовини, 60,
68**

Пористі стекла, 33-35

Плавні, 45, 54

Поверхневий натяг, 68

Полілушний ефект, 18, 22

Р

Радіаційно-стійкі стекла, 64

Розплав, 7, 8, 12, 15, 18, 19, 21, 23-27,
30, 37, 39, 40, 41, 45, 49, 52-55, 58,
68, 69

С

Селен, 5, 48, 49, 62
Силікатні стекла, 9, 14, 18, 34, 44
Скловаріння, 5, 19, 22, 54, 55
Скловидний стан, 43, 55, 56
Склоподібний стан, 28, 30, 39, 42
Склоутворювачі, 40, 54, 55, 59
Соляризатори, 60, 66, 70
Станум, 39-41, 65, 66
Сульфур, 48
Стибій, 45, 46

Т

тантал, 46

титан, 39-41, 64
телур, 48, 49, 51
цирконій, 39-41

Ф

Феромагнетики, 68, 70
Фосфор, 42, 43
Фосфатні стекла, 43
Фосфатосилікатні стекла, 44
Фоточутливі стекла, 60, 66, 68
Флуор, 5, 54-56
Флуороберилатні стекла, 50, 56

Х

Халькогенідні стекла, 48

Примітки