

УДК 538.911

МОДЕЛИ ГЛОБУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ СТЕКЛА**Долапчи С.М., Брызгалов А.Н., Пихуля Д.Г., Живулин Д.Е., Зубов М.С.***Челябинский государственный педагогический университет,
Челябинск, e-mail: nauka.dsm2010@mail.ru*

Рассмотрен вопрос роста и образования глобул – основы силоксановой связи. Пять видов тетраэдров составляют основу данной связи. С помощью метода комбинационного рассеяния света определена частота колебаний каждого вида кристалла и его энергия, что хорошо согласуется с ранее полученными научными результатами других авторов. Энергия связи тетраэдров совпадает с расчётами по формуле Планка. При различных скоростях охлаждения расплава получены экспериментальные данные размеров глобул, что подтверждается формулой Гиббса. С увеличением содержания натрия спектр КР сдвигается вправо, что объясняется высокой активностью натрия, препятствующего образованию силоксановых связей. Наибольшей прочностью стекло достигает при отжиге в диапазоне температур 950–1080°С. Стекло КУ-1, кварцевое ультрафиолетовое, прозрачное в ультрафиолетовой и видимой части спектра, обладает высокой упругостью 73 ГПа, используется для производства механических резонаторов. Кварцевое стекло КВ отличается хорошей прозрачностью в видимой области спектра и низким пропусканием в ультрафиолете. Обладает упругостью на два порядка меньше, чем у стекла КУ-1. Используется в оптике и при производстве оптоволоконного кабеля. Целью данной работы является практическое обоснование возможности образования качественной поверхности изделий из кварцевого стекла, пригодных для создания высокочастотных механических генераторов, используемых в гироскопических системах летательных аппаратов. Многолетняя работа в этом направлении проводилась авторами на заводе «Медиком» в г. Миасс Челябинской области.

Ключевые слова: вязкость, глобула, однородность, расплав, стекло, температура плавления, термодинамический потенциал, тетраэдр, частица, энергия Гиббса

MODEL GLOBULAR GLASS STRUCTURE**Dolapchi S.M., Bryzgalov A.N., Pikhulya D.G., Zhivulin D.E., Zubov M.S.***Chelyabinsk State Pedagogical University,
Chelyabinsk, e-mail: nauka.dsm2010@mail.ru*

The question of growth and the formation of globules – the basis of siloxane linkages. Five types of tetrahedra form the basis of this connection. Using the method of Raman scattering light is determined by the oscillation frequency of each crystal and its energy, which agrees well with previously obtained research results of other authors. The binding energy of the tetrahedron coincides with the formula for Planck. At different cooling rates of the melt obtained experimental data the size of the globules, as evidenced by the Gibbs formula. With increasing the content of sodium, the spectrum CU is moved to the right, due to the high activity of sodium that prevents the formation of siloxane bonds. The greatest strength of the glass reaches the annealing in the temperatures range 950–1080 operating system. Glass KU-1, UV quartz, transparent to ultraviolet and visible light, has high elasticity 73 GPA, is used for the production of mechanical resonators. Quartz glass KV has good transparency in the visible spectral region and low transmission in the ultraviolet. Its elasticity is two orders of magnitude less than that of glass KU-1. Used in optics and in the manufacture of fiber optic cable. The aim of this work is the practical substantiation of the opportunity of quality education surfaces the product of quartz glass, is suitable for creating high-q mechanical oscillators used in gyroscopic systems of aircraft. Long-term work in this direction was carried out by the authors on the «Medic» in Miass, Chelyabinsk region.

Keywords: Gibbs free energy, glass, globule, melt, melting temperature, particle, tetrahedron, thermodynamic potential, uniformity, viscosity

Анизотропия физических свойств и прочность кварцевого стекла делает его хорошим материалом для применения в качестве резонаторов в системах навигации летательных аппаратов, в сложных оптических системах и элементах автоматики. Для образования твёрдой поверхности необходимо создать на ней силоксановые связи [3, 4], состоящие из соединений кремния с кислородом, образующих структурную единицу кварцевого стекла – тетраэдр SiO_4 , который может присутствовать в пяти своих модификациях Q^n , где n – количество мостиковых связей. Глобулы в свою очередь состоят из Q^n тетраэдров и образуются в процессе стеклования при охлаждении расплава от 1600

до 1300°С. В этот период вязкость расплава возрастает от 10 до 10^6 Па. Выявляются глобулы в поверхностном слое стекла травлением. От скорости охлаждения зависит размер глобул и однородность, с которыми связаны физические свойства стекла и внутренняя структура глобул.

Работы по данной тематике ведутся, что отражено в научной литературе российских учёных [7–11], но некоторые важные вопросы не рассмотрены.

Целью работы является практическое и теоретическое обоснование присутствия Q^n тетраэдров, расчёта их относительного количественного состава, частоты и энергии, а также определения оптимального

температурного режима для образования глобул минимального размера. Именно минимальный размер глобул делает поверхность прочной, подобно кольчуге.

Опыты проводились на спектрометре комбинационного рассеяния Nanofinder 30, состоящего из конфокального микроскопа и сканирующей системы. В эксперименте использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 472,85 нм. Фокусировка излучения производилась объективом с числовой апертурой 0,9.

Согласно теории Гиббса формирование кристаллического элемента кварца гидротермальным способом проходит по следующей схеме.

$$dG = dG_V - dG_S, \quad (1)$$

где dG_V , dG_S – удельная объёмная и удельная поверхностная энергии, [Дж].

В экстремальном случае зародыш кристалла не имеет ограненной формы и рентгеновским методом не проявляется.

Если размер зародыша такой, что содержит кристаллическую сетку и ограненную форму с минимальной поверхностной энергией в равновесном состоянии относительно раствора, то его можно считать кристаллом [2].

Процесс образования глобул связан с изменением термодинамического потенциала Гиббса (dG) (рис. 1), а диаметр глобул определяется уравнением (2).

$$d_i = \frac{(G_a \cdot T_n)}{(q \cdot dT)}, \quad (2)$$

где G_a – удельная свободная энергия, Дж/м²; T_n – температура плавления, К; q – скрытая теплота плавления, Дж/м³; dT – переохлаждение, необходимое для роста глобулы, К.

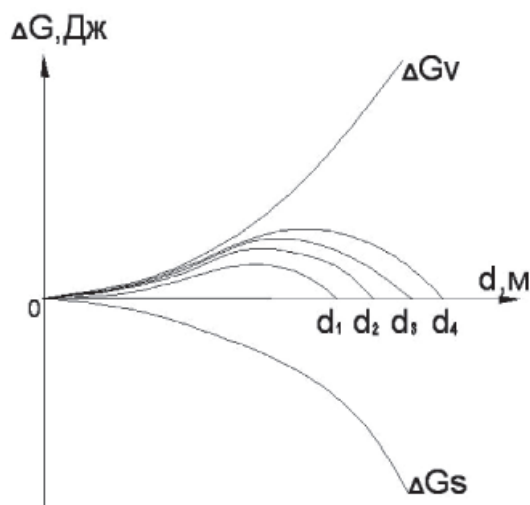


Рис. 1. Схема формирования кристаллического элемента кварца из расплава в зависимости от температуры охлаждения

При температуре $T < T_{пл}$ происходит рост глобул, который достигает критических размеров d_i и наступает термодинамическое равновесие, образуется область твёрдой фазы, которая отделяется от жидкой фазы поверхностью. Переохлаждение расплава наступает при термодинамическом равновесии, когда $dG_V = dG_S$, рост частицы прекращается и становится глобулой в твёрдом состоянии со своей поверхностью и объёмом. Размер глобулы определяется переохлаждением dT и остается постоянным для данных термодинамических условий. При другой скорости охлаждения меняются условия и образуются твёрдые частицы другой массы и размеров. Согласно внешним условиям создаётся изоморфный ряд d_1, d_2, d_3, d_4 глобул (рис. 1).

Тетраэдрическую структуру глобул и концентрацию тетраэдров определяют методами КР и ЯМР [1].

По соотношению числа мостиковых (Si–O)_м и концевых (Si–O)_к связей атомов кислорода выделяют 5 тетраэдров по их структуре (рис. 2) Q^4, Q^3, Q^2, Q^1 и Q^0 .

Тетраэдры отличаются длиной связей Si–O мостиковых и концевых связей, с внешними Si–O–Si и внутренними O–Si–O углами.

По частоте колебаний спектра комбинационного рассеяния они определяются: Q^0 800, Q^1 880, Q^2 1060 и Q^3 1200 см⁻¹ (рис. 2). Энергия колебаний по формуле Планка:

$$E = h\gamma = h \cdot \frac{c}{\lambda}, \quad (3)$$

где E – энергия тетраэдра, эВ; h – постоянная Планка, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; c – скорость света, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с; λ , γ – соответственно длина и частота волны, м, Гц.

Она распределится следующим образом: для Q^0 $E = 0,10$ эВ, Q^1 $E = 0,11$ эВ, Q^2 $E = 0,13$ эВ, Q^3 $E = 0,15$ эВ. Относительно пика Q^0 , которому соответствует максимум на рис. 3, получим $Q^1 = 0,31$; $Q^2 = 0,23$; $Q^3 = 0,16$.

Аналогичные результаты энергии можно получить по формуле

$$E = k T, \quad (4)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура расплава, что соответствует формуле (3).

В центре глобулы располагается тетраэдр Q^4 , который связан с другими через мостиковый ион кислорода и образует сетку кристаллов кварца или кристобалита, что нами определено методом РФА [6]. Далее следуют одномерные или двумерные и другие полимерные плоские сетки кремний-кислородных тетраэдров с концевыми связями, Si–O для кислой среды или Si–O–Na для щелочной среды, которые выходят на поверхность глобулы.

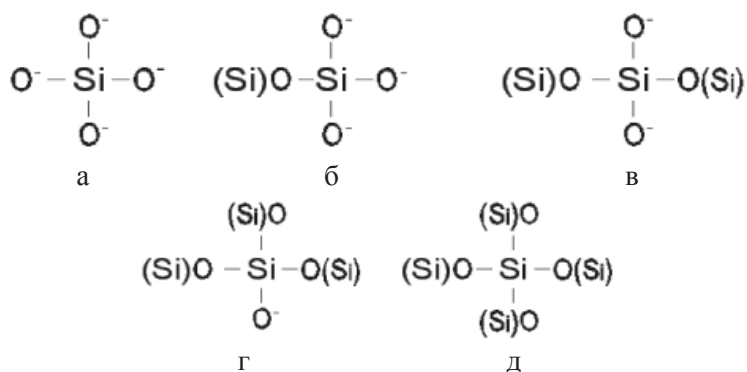


Рис. 2. Структурные единицы силикатов внутри глобул – центры стеклования [1]

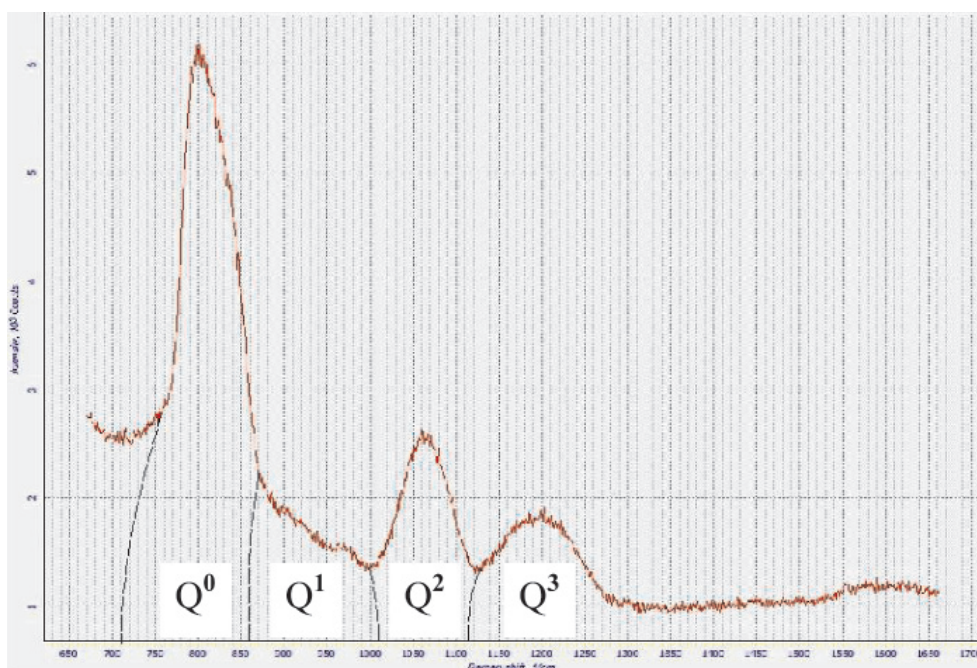


Рис. 3. Результаты, полученные методом комбинационного рассеяния света по распределению тетраэдров Q^n в зависимости от их активности

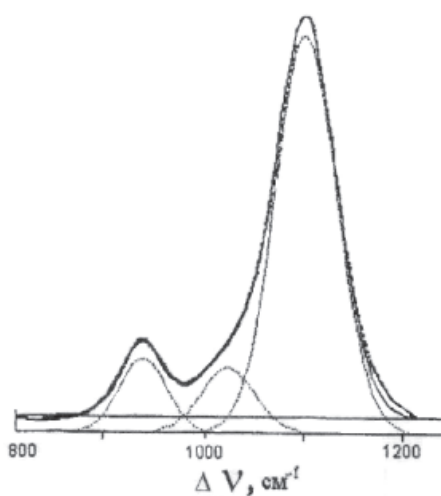


Рис. 4. Спектр, полученный [1] методом комбинационного рассеяния с содержанием 33% Na

При сравнении спектров на рис. 3 и 4 видна их идентичность, но спектр рис. 4 сдвинут вправо, в область более высоких частот, в связи с тем, что для раскочки тетраэдров с содержанием 33% Na нужна большая энергия фотонов.

Между центральной группой тетраэдров располагаются гидроксильные группы O–H для КУ-1 и O–Na для стекла КВ.

Смежные глобулы соединяются друг с другом через мостиковые ионы кислорода и образуют силоксановые связи для силикатных стёкол.

Третьим слоем следуют линейные цепочки с валентным углом 180° . Плоские сетки тетраэдров с концевыми связями выходят за пределы границы глобулы связями Si–O или Si–O–Na.

Размеры глобул зависят от величины переохлаждения. При минимальном охлаждении центром стеклования является один

тетраэдр, а с уменьшением скорости охлаждения увеличиваются центры стеклования до нескольких тетраэдров, что ведёт к увеличению диаметра глобул. Поверхность глобулы с минимальным размером будет иметь большую плотность и упругость.

Образование связей между глобулами, полученных в щелочной среде, затруднено из-за наличия ионов натрия, образующих систему Si–O–Na и Na–O–Si.

Стекло КУ-1 имеет более плотную структуру глобул и высокий модуль Юнга, по сравнению со стеклом KB, полученного в присутствии щелочного иона натрия [5].

Следовательно, из химической формулы SiO_2 образуются структурные элементы – тетраэдры SiO_4 , являющиеся основой двумерной поверхности, а глобулы являются объёмными элементами, размеры которых зависят от вида тетраэдров, лежащих в их основе.

Выявляют глобулы методом химического травления. По глобульной структуре можно определить дефекты стекла, сколы и трещины, возникающие при механической обработке. При неправильной обработке поверхности изделия из стекла можно наблюдать сколы и выколки на дефектных участках.

При 1000 и 1600 °С наблюдаются изменения в тетраэдрах при перестройке мостиковых связей на концевые: O–Si–O – на Si–O и обратно Si–O на O–Si–O.

Выводы

В ходе экспериментов удалось установить, что из химической формулы SiO_2 образуются тетраэдры SiO_4 , являющиеся основой двумерной поверхности, а глобулы, состоящие из пяти видов тетраэдров, лежат в основе объёмных микроструктур. Размер глобул зависит от скорости температуры переохлаждения, что влияет на качество силоксановой связи, а она в свою очередь на прочность поверхности изделия из кварцевого стекла.

Наибольшей прочности поверхность кварцевого стекла достигает при температурах от 950–1080 °С с образованием силоксановых связей [6].

Прочность силоксановых связей зависит от размера глобул, основу которых составляют пять видов тетраэдров Q^n , где $n = 0, 1, 2, 3, 4$, что подтверждено методом комбинационного рассеяния света. Наши данные хорошо согласуются с результатами [1].

Многолетняя работа проводилась авторами на заводе «Медикон» в г. Миасс Челябинской области, где были получены хорошие результаты, способствующие выпуску качественной продукции.

Список литературы

1. Анфилов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы. – М.: Наука. Ин-т минералогии УрО РАН. 2005. – С. 357.
2. Брызгалов А.Н. Выращивание, симметрия и физические свойства кристаллов. – Челябинск. ЧГПУ, 2007. – С. 116.
3. Брызгалов А.Н., Долапчи С.М. Создание оптимальных плёнок кремния на подложке сапфира методом эпитаксии // Башкирский химический журнал. – Уфа: 2015. – Т. 22, № 2. – С. 113.
4. Брызгалов А.Н., Долапчи С.М., Живулин Д.С., Зубов М.С. Создание оптимальных плёнок кремния на подложке корунда и его производных методом эпитаксии // Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии: сборник статей по материалам XXXI международной научно-практической конференции. – М.: Изд-во «Интернаук», 2015. – № 7 (26). – С. 92.
5. Гриффитц Т. Прочность кварцевого стекла. – М.: Наука, 2008. – С. 127.
6. Долапчи С.М., Живулин Д.С., Брызгалов А.Н. Определение качества поверхности изделий из кварцевого стекла // Инновации в науке: сборник статей по материалам XLVIII международной научно-практической конференции. – Новосибирск: Изд. «СибАК», 2015. – № 8 (45). – С. 19.
7. Лунин Б.С. Физико-химические основы разработки полусферических резонаторов волновых твердотельных гироскопов. – М.: МАИ. 2005. – С. 224.
8. Лунин Б.С., Торбин Н.С. Образование дефектов поверхности кварцевого стекла при термообработке // Вестник московского университета. – Сер. 2. Химия. – 2005. – Т. 46, № 6. – С. 43–47.
9. Маслов В.П. Микро- и нанотехнологии соединения прецизионных деталей оптоэлектронных приборов // Вестник УМТ. – 2009. – № 1 (2). – С. 18–35.
10. Маслов В.П. Физико-технологические проблемы обеспечения работоспособности оптико-электронных сенсорных приборов при экстремальных условиях // Сенсорная электроника и микросистемные технологии. – 2005. – № 1. – С. 57–62.
11. Пух В.П., Байкова Л.Г., Киреев М.Ф. Атомная структура и прочность неорганических стекол // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – № 5. – С. 850–855.