

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ
В АНОМАЛЬНОМ ИНТЕРВАЛЕ И ИХ СТРОЕНИЕ

Г. М. Бартенев, А. С. Еремеева

Неорганические стекла при низких температурах по механическим свойствам представляют собой твердые тела, а при высоких — высоковязкие жидкости. В аномальном интервале механические свойства неорганических стекол мало исследованы за исключением вязкости (в связи с непосредственными практическими запросами технологии стекла). Между тем, структурно-механические методы, по Ребиндери, являются эффективным средством изучения строения самых различных систем [1, 2].

Структурно-механические свойства неорганических стекол изучались нами методами статического кручения и поперечного изгиба с использованием приборов Кобеко с сотрудниками, Келера и Козловской с видоизменениями, описанными в работе [3]. Метод кручения еще в 1937 г. успешно был применен Кобеко и др. [4] к изучению механических свойств органических стекол. Поэтому мы лишь кратко остановимся на методах исследования.

Основные опыты проводили на кручение стеклянных стержней в интервале температур 0—900° при различных условиях опыта. Образцы (диаметр 8 мм, рабочая длина 30 мм) нагружали различными нагрузками с плечом 38 мм. На приводимых ниже рисунках по оси ординат отложен угол кручения в единицах шкалы ϕ , причем угол кручения в радианах $\alpha = 1,93 \cdot 10^{-4} \phi$. При испытании на поперечный изгиб в центр образца (длиной 120 мм, сечением 10×5 мм), свободно лежащего на опорах, прикладывали сосредоточенную нагрузку и измеряли стрелу прогиба. Для каждого опыта при кручении и изгибе брали отдельный образец.

При испытании на кручение на тщательно сбалансированном приборе было обнаружено, на первый взгляд, не понятное явление. Выше температуры стеклования происходило самопроизвольное кручение образцов (в отсутствие внешней нагрузки), причем величина и направление самопроизвольного кручения были различны для отдельных образцов одного и того же стекла и не имели какой-либо определенной закономерности [5]. Величина самопроизвольной деформации оказалась сравнимой с деформациями, вызванными внешними нагрузками. Однако у образцов, медленно охлажденных от температур, при которых произошло полное раскручивание, при повторном нагреве это явление уже не обнаруживается.

Эти опыты позволили не только обнаружить новый эффект, но и предложить способ, при помощи которого можно полностью устраниТЬ самопроизвольное кручение образцов. Поэтому в наших опытах образец сначала нагревали без нагрузки с целью снятия деформации самопроизвольного кручения, после чего на этой же установке образец испытывали под нагрузкой.

При нагревании образцов под малой изгибающей или крутящей нагрузкой для различных стекол получены характерные кривые деформации (рис. 1, 2). По изменению деформационных свойств стекол в зависимости от температуры можно выделить два интервала, резко отличающихся

друг от друга: 1) интервал низких температур, в котором происходит незначительное изменение механических свойств твердого тела; 2) аномальный интервал, где механические свойства становятся резко отличными.

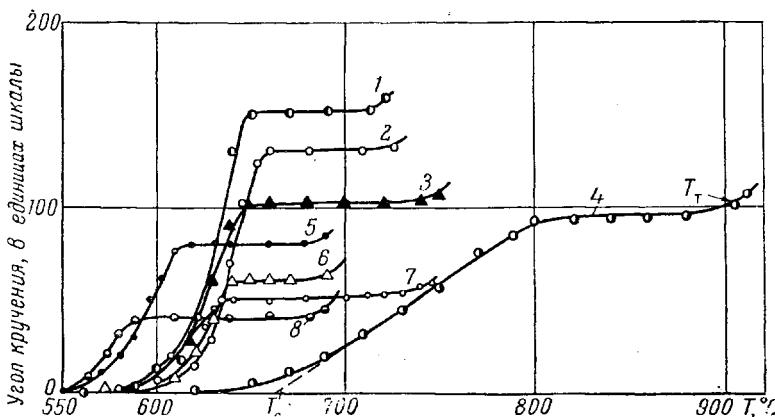


Рис. 1. Температурная зависимость деформации кручения при постоянном моменте сил в процессе нагревания для стекол:

1 — K-3; 2 — ЗС-5 Na; 3 — непрерывный прокат; 4 — Ф-116; 5 — белый марблит; 6 — ТФ-5; 7 — ВВ; 8 — черный марблит. Нагрузка 6,5 г

Деформационные кривые (рис. 1 и 2) сходны с термомеханическими кривыми полимеров по Каргину и Соголовой [6]. В соответствие с этим нами введены две условные температуры: стеклования T_c и текучести T_t (рис. 1).

Выше температуры стеклования начинает развиваться деформация, достигающая максимального значения в некотором интервале температур — площадка на кривой. Эта деформация, называемая по аналогии с полимерами «высокоэластической», превышает упругую деформацию, измеренную при низких температурах, в несколько сот и тысяч раз в зависимости от состава стекла. Выше температуры текучести материал течет. Границами аномального интервала следует считать температуры T_c и T_t .

Из таблицы, где приведены некоторые характеристики исследованных стекол, видно, что ширина области высокопластичности (протяженность площадки) составляет величину порядка 100° . Модуль сдвига эластической деформации G порядка величины меньше модуля мало чувствителен к составу стекол.

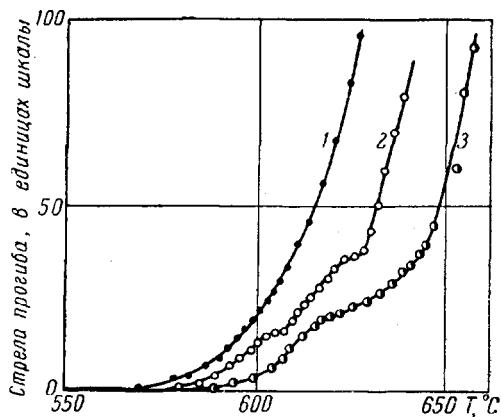


Рис. 2. Температурная зависимость деформации изгиба в процессе нагревания для стекол:

1 — непрерывный прокат (нагрузка 60 г); 2 — боросиликатное ЗС-5К (нагрузка 20 г); 3 — непрерывный прокат (нагрузка 20 г)

неорганических стекол¹ на два-три
двига упругой деформации G , который
Например, для исследуемых составов

¹ Среднее значение этого модуля определяли из результатов испытания двух-трех образцов. Для стекол, обнаруживающих две площадки, модуль рассчитывали на высоте второй площадки.

Структурно-механические характеристики исследованных стекол

Марка стекла	Темпера- тура сте- клования $T_c, {}^\circ\text{C}$	Темпера- тура теку- щести $T_t, {}^\circ\text{C}$	Ширина площадки, ${}^\circ\text{C}$	Модуль упругости (сдвига) $G, \text{kG/mm}^2$	Модуль эластичности (сдви- га) $G', \text{kG/mm}^2$
Технические					
Марблит белый	580	680	70	2760	2,0
То же черный	570	690	100	2860	3,0
Непрерывный прокат	605	750	90	2740	1,0
ВВ (вертикального вытягивания)	595	745	100	2700	2,5
ТФ-5 (многослойное)	610	690	50	3200	2,4
К-3 (боросиликатное)	615	715	60	2800	0,6
13-В (малощелочное)	710	970	170	3700	7,9
Ц-18 (многоцирковое)	715	980	140	2200	0,5
Электровакуумные					
Бариево-литиевое	580	640	90	2100	2,2
ЗС-5К (боросиликатное)	580	745	105	2180	6,8
ЗС-5Na " "	625	725	60	2700	0,7
Ф-116 (фосфатное)	650	905	100	3000	1,0
Оптические					
Ф-1	555	675	85	1600	0,5
К-8	615	745	80	2280	1,8
Органические					
Эбонит (СКС-30)	110	240	60	140	0,5
Плексиглас	72	200	100	96	0,6

(см. таблицу) он изменялся от 1600 до 3700 kG/mm^2 , т. е. примерно в 2 раза. В то же время модуль эластичности изменился от 0,5 до 7,9 kG/mm^2 , т. е. примерно в 16 раз, и, следовательно, он является структурно-чувствительной величиной.

При расчете модуля эластичности за величину высокоэластической деформации принимали всю развившуюся деформацию, т. е. высоту площадки минус упругую деформацию, а не величину деформации разгрузки, вследствие того, что остаточная деформация после разгрузки, как показали опыты, является кажущейся.

Некоторые стекла в кинетике развития высокоэластической деформации дают весьма сходную картину с полимерами [4]. На рис. 3 приведены кинетические кривые деформации при различных температурах. Деформация с увеличением времени наблюдения при заданном крутизном момента стремится практически к одному и тому же пределу с тем большей скоростью, чем выше температура. При температурах, соответствующих площадке (рис. 1), «равновесная» деформация достигается весьма быстро. Из данных (рис. 3) следует, что при заданном времени наблюдения зависимость между деформацией и температурой имеет тот же характер, как и термомеханические кривые (рис. 1); чем больше время эксперимента, тем раньше наблюдается переход от упругой к высокоэластической деформации. То же самое наблюдается и на термомеханических кривых при уменьшении скорости нагревания. Кривые «температура—деформация» с уменьшением скорости нагревания смещаются в сторону низких температур одновременно с температурой стеклования. Таким образом, высокоэластическая деформация неорганических стекол зависит от временного режима. На рис. 1, 2 и 4 приведены данные для скорости нагревания $3^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Величина высокоэластической деформации и ширина площадки сильно зависят от нагрузки. Выше критической нагрузки (предела текучести)

площадка на кривой исчезает, что, по-видимому, связано с разрушением пространственной структуры (сетки) и переходом материала в вязко-текущее состояние. Предел текучести, связанный с прочностью пространственной сетки, весьма мал (порядка $0,5 \text{ кГ}/\text{см}^2$). Поэтому особенностью неорганических стекол является малая прочность пространственной структуры. Выше температуры стеклования при нагрузках, превышающих предел текучести, эти материалы ведут себя, как вязкие.

В процессе формования — выработки стекла между отдельными частями его в результате неравномерного температурного поля и механических воздействий — возникают упругие и высокоэластические напряжения. При нарезке стекла (для изготовления образцов) упругие напряжения практически удаляются, а высокоэластические, замороженные при низких температурах, остаются.

Можно искусственно создать в стекле замороженные высокоэластические деформации. Для этого образец нагревается до температуры, где развивается высокоэластическая деформация, и затем медленно охлаждается под нагрузкой. После удаления нагрузки в охлажденном стекле упругая деформация исчезает, а высокоэластическая остается. Таким способом можно получать замороженные напряжения, не превышающие предела текучести. При повторном нагреве этого же стекла без нагрузки образец стремится восстановить свою.

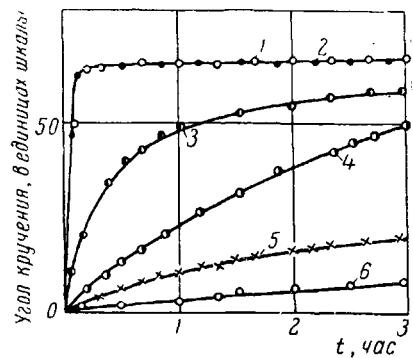


Рис. 3. Зависимость между деформацией кручения и временем для стекла ВВ под постоянной нагрузкой при различных температурах:
1 - 670°; 2 - 660°; 3 - 610°; 4 - 585°;
5 - 575°; 6 - 565°

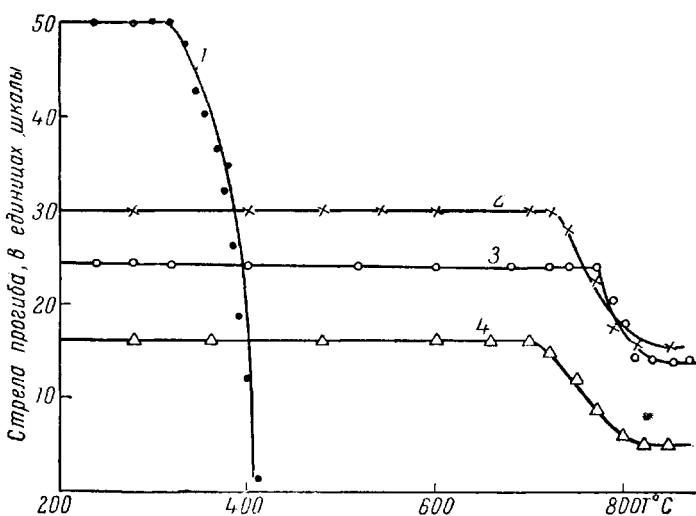


Рис. 4. Изменение стрелы прогиба стеклянных нитей в процессе нагрева:

1 — стеклообразный борный ангидрид; 2 — белый марблит; 3 — стекло вертикального вытягивания; 4 — многосвинцовое стекло

прежнюю форму, в результате чего выше температуры стеклования наблюдается самопроизвольная деформация образца.

Самопроизвольное раскручивание образцов в отсутствие нагрузки свидетельствует о том, что в стекле имеются замороженные высокоэластические деформации и напряжения. В противоположность внутренним,

напряжениям 1-го рода (закалочным) замороженные высокоэластические напряжения обычным отжигом полностью удалить нельзя. Последние по своим свойствам напоминают напряжения 2-го рода. Установлено также [3], что замороженные напряжения очень чувствительны к механическим воздействиям (шлифовке, токарной обработке и др.).

Замороженные деформации в неорганических стеклах обнаруживаются не только на массивных стеклах, но и на стеклянных нитях. Левенгуд [7] установил, что стеклянные нити, изогнутые в пламени газовой горелки, при повторном нагреве вблизи температуры размягчения распрямляются. Опыты на нитях из наших стекол (рис. 4) обнаруживают этот эффект в том случае, если изогнутую стеклянную нить в пламени горелки резко охладить. Основной причиной, вызывающей такое явление, являются замороженные высокоэластические напряжения. Нити, охлажденные после изгиба медленно, уже такими свойствами не обладают, по-видимому, в связи с тем, что напряжения успевают отрелаксировать.

Все эти данные указывают на то, что в неорганических стеклах имеются два рода механически обратимых деформаций (упругие и высокоэластические) и, соответственно, два рода напряжений. Из-за низкого значения предела прочности пространственной сетки величина замороженных напряжений в неорганических стеклах мала по сравнению с закалочными.

Данные о структурно-механических свойствах неорганических стекол указывают, вероятно, на аналогию в строении органических полимеров и неорганических стекол, что согласуется с данными Таракова [8] и Стивелса [9]. С этой точки зрения силикатные стекла — разветвленные неорганические полимеры.

Хотя число экспериментальных фактов в пользу гипотезы цепного строения стекол возрастает, однако следует подчеркнуть, что цепное строение неорганических стекол, по сравнению с органическими полимерами, проявляется слабо, главным образом из-за непрочной пространственной структуры — сетки и, вероятно, из-за низкого молекулярного веса цепей и нерегулярного их строения. Вследствие этого неорганические стекла выше T_c при нагрузках выше 1 кГ/см^2 , превышающих предел текучести, практически ведут себя, как вязкие системы. Поэтому наличие цепного строения не приводит к далеко идущим практическим результатам, как это наблюдается на полимерах. Кроме того, цепное строение в зависимости от природы неорганического стекла и соотношения атомов кислорода и кремния может быть выражено сильнее и слабее. В зависимости от состава и тепловой истории в различных неорганических стеклах те или иные особенности строения их проявляются в большей или меньшей степени.

Из этих представлений о строении неорганических стекол следует, что равновесная структура стекла определяется не только ближним порядком, но и пространственной сеточной структурой, а также степенью микрогетерогенности. Изменение ближнего порядка приводит к изменению таких физических свойств, как плотности, показателя преломления, модулей упругости, а изменение сеточной структуры приводит к изменению механических свойств в аномальном интервале (вязкости, высокоэластичности).

В настоящее время неорганические стекла не используются при высоких температурах в качестве высокоэластических материалов. Однако склонность их к образованию цепных структур открывает перспективу к созданию новых силикатных или других неорганических высокоэластических материалов, обладающих прочной пространственной сеткой при высоких температурах.

Выводы

1. Механические свойства неорганических промышленных стекол в аномальном интервале (выше температуры стеклования) различны при малых и больших нагрузках. Ниже предела текучести (при малых нагруз-

ках) в стеклах наблюдаются высокоэластические деформации аналогично полимерам, что указывает на цепное строение многих неорганических стекол. Так как предел текучести, связанный с прочностью пространственной структуры, весьма мал, то при нагрузках более $1 \text{ кГ}/\text{см}^2$ (выше температуры стеклования) эти материалы ведут себя, как высоковязкие жидкости, что и наблюдается при измерениях вязкости.

2. Высокоэластические деформации обнаруживают более тонкое строение стекол, чем упругие деформации в твердом состоянии. В стекле, соответственно, имеются два вида остаточных напряжений — упругие напряжения закалочного типа и замороженные высокоэластические, обнаруживаемые по самопроизвольной деформации стекла при нагревании.

3. Термовая история существенно влияет на структуру и механические свойства в аномальном интервале. В этом интервале стекла проявляют также и слабые тиксотропные свойства — разрушенная структура частично восстанавливается. Отсюда следует, что на формирование структуры стекла существенное влияние оказывают обратимые процессы структурирования, природа которых в настоящее время не выяснена.

4. Высокоэластические и тиксотропные свойства сближают неорганические стекла по механическим свойствам, с одной стороны, с полимерами, а с другой — с тиксотропными коллоидными системами и, вместе с тем, указывают на более сложное строение неорганических стекол по сравнению с другими системами. В неорганических стеклах, различных по составу и тепловой обработке, в различной степени проявляется как цепное, так и коллоидное строение (с ярко выраженной микрогетерогенностью).

Государственный институт стекла
Москва

Поступила в редакцию
24 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, Вестн. АН СССР, 1955, № 2, 8; 1957, № 10, 32; Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1284. Труды третьей всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 7.
2. Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 17, 107, 1955.
3. А. С. Еремеева. Стекло. Инф. бюлл. ГИС, 1958, № 3, 24; 1959, № 1, 24.
4. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физ., 1937, № 3, 329.
5. Г. М. Бартенев, А. С. Еремеева, Коллоидн. ж., 21, 249, 1959.
6. В. А. Карагин, Т. И. Соловова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
7. H. Lewengood, J. Soc. Glass Techn., 41, 289, 1957.
8. В. В. Тарасов, Новые вопросы физики стекла, Госстройиздат, 1959; Стекло и керамика, 1954, № 2.
9. J. M. Stevens, Verres et refract., 7, 91, 1953, Glass Ind., 35, 657, 1954

THE MECHANICAL PROPERTIES OF INORGANIC GLASSES IN THE ANOMALY REGION AND THEIR STRUCTURE

G. M. Bartenev, A. S. Eremeeva

S u m m a r y

In inorganic glasses above the softening point ($500-700^\circ\text{C}$) and at low stresses (below the yield value) deformations take place similar to the high elasticity deformations of amorphous polymers (thermomechanical curves, spontaneous deformation of specimens with frozen stresses, etc.). The broken-down structure is partially recovered on holding the glass in the anomaly region (thixotropic properties).

These properties of the inorganic glasses relate their structure both to polymer glasses and to structurized colloid systems. A number of glasses possess a clearly defined disperse structure (microheterogeneous glasses). However, the high elastic and thixotropic properties are weakly manifested in inorganic glasses because the yield value, connected with the strength of their structural lattice, is very low. Hence in the anomaly region these materials at loads above $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ behave as high viscous liquids.