

А. И. БЕРЕЖНОЙ, В. И. ИВАНОВА, А. С. КРАСНИКОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ, ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ
И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СТЕКОЛ И ПРОДУКТОВ
ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 2 I 1974)

Известен эффект подавления катионов металлов щелочноземельных окислов MeO , заключающийся в контрполяризующем ослабляющем влиянии иона Me на связь $\text{Si}-\text{O}$ в структурном элементе $-\text{Si}-\text{O}:::$ кремнекислородного тетраэдра и подавлении подвижности щелочных ионов в стекле ⁽¹⁾, что приводит к снижению электропроводности, диэлектрических потерь и повышению химической устойчивости щелочносиликатных стекол при замене в них SiO_2 на MeO . Естественно ожидать проявления такого эффекта в стекловидной фазе стеклокристаллического материала, обогащенной окислами Me_2O , если в состав исходного светочувствительного стекла ввести MeO . Введение этих окислов целесообразно еще и потому, что они могут выполнять функции модифицирующих агентов, задерживающих образование или модификационные превращения кристобалита в стеклокристаллических материалах ⁽²⁾, что позволяет рассчитывать на стабилизацию теплового расширения продуктов кристаллизации светочувствительного стекла.

С целью получения светочувствительных стекол и фотоситаллов, отличающихся повышенными технологическими, термомеханическими, химическими и диэлектрическими свойствами, в данной работе исследовали влияние на эти свойства введения взамен части SiO_2 1–15 мол. % BeO в исходное литиевоалюмосиликатное светочувствительное стекло следующего состава (в мол. %): 71SiO_2 , $23\text{Li}_2\text{O}$, $2\text{K}_2\text{O}$, $4\text{Al}_2\text{O}_3$. В качестве светочувствительной добавки сверх 100% вводили 0,04 вес. % Ag_2O совместно с 0,03 вес. % CeO_2 ⁽³⁾.

Со структурной точки зрения, ион Be^{2+} представляет собой труднодеформируемый двухвалентный катион типа инертного газа с весьма малым ионным радиусом, равным $0,31 \text{ \AA}$ ⁽⁴⁾. Так как поляризующее действие иона возрастает с увеличением его заряда и уменьшением радиуса, т. е. с увеличением ионного потенциала Z/r , то следует ожидать сильного поляризующего действия этого иона в исследованных стеклах. В литературе, однако, отсутствуют данные о связи между поляризуемостью ионов и склонностью стекла к кристаллизации. Согласно Дитцелю ⁽⁵⁾, кристаллизация стекла обусловлена конкурентным стремлением ионов к обладанию ионами кислорода с целью удовлетворения своих координационных требований, жесткость которых увеличивается с увеличением силы поля катионов. Отсюда следует, что ион Be^{2+} с его высокой силой поля, сильным поляризующим воздействием и жесткими координационными требованиями будет усиливать склонность исследованных стекол к кристаллизации и ситаллообразованию.

В структуре силикатных стекол ион Be^{2+} может находиться в четверной координации, занимая позиции ионов-стеклообразователей или же располагаясь в промежуточных полостях структурной сетки стекла ⁽⁶⁾. В продуктах кристаллизации большинства литиевоалюмосиликатных стекол ион Be^{2+} может непосредственно замещать Si^{4+} в центрах тетраэдров

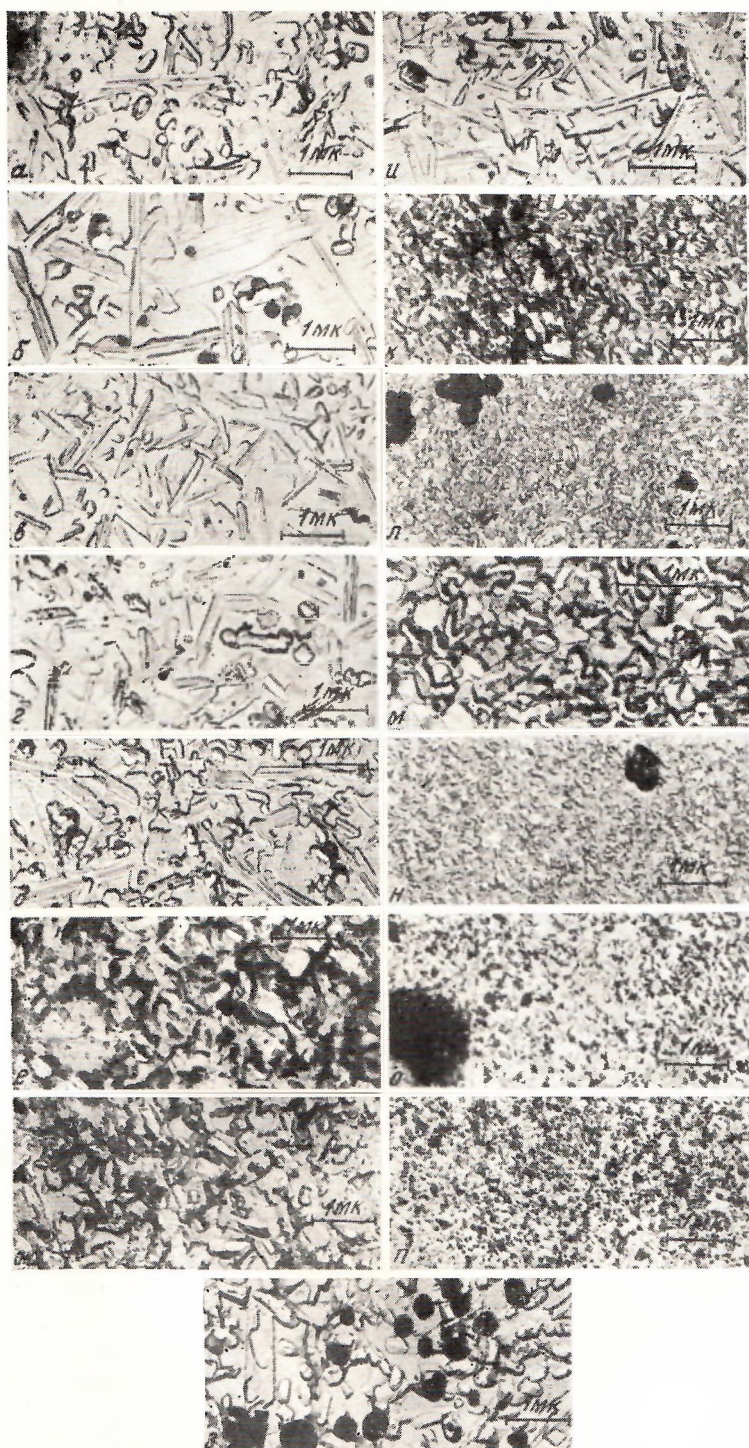


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии с реплик, снятых с поверхности образцов бериллийсодержащих фотокристаллов с различным содержанием BeO (в мол. %): *а* - 1, *б* - 2, *в* - 3, *г* - 4, *д* - 5, *е* - 6, *ж* - 7, *з* - 8, *и* - 9, *к* - 10, *л* - 11, *м* - 12, *н* - 12 (большее увеличение), *о* - 13, *п* - 15. Режимы термообработки исходного стекла: 500° - 3 часа; охлаждение до 300° ; 600° - 1 час; 825° - 45 мин.

Максимальные значения коэффициента растворимости в 13% HF светочувствительных стекол с различным содержанием BeO

№№ пп.	Содержа- ние BeO, мол. %	Т-ра про- явления, °C	Толщина растворенного слоя, мм		Скорость раство- рения, мк/мин		Дифферен- циал рас- творимости $K = V_o/V_H$
			необлу- ченное стекло	облученное и закристал. стекло	необлу- ченное стекло V_H	облучен- ное стекло V_o	
B-1	1	500	0,27	1,54	4,5	25,7	5,73
B-2	2	550	0,08	0,95	1,3	15,8	11,80
B-3	3	495	0,32	2,39	5,3	39,8	7,50
B-4	4	505	0,09	0,96	3,0	32,0	10,70
B-5	5	510	0,15	0,49	5,0	16,3	3,27
B-6	6	555	0,05	0,48	1,6	16,0	9,60
B-7	7	560	0,21	1,21	7,0	40,0	5,77
B-8	8	590	0,22	1,42	7,3	47,3	6,45
B-9	9	510	0,24	0,53	8,0	17,6	2,21
B-10	10	550	0,28	0,64	9,3	21,3	2,28
B-11	11	550	0,13	0,91	4,3	30,3	7,00
B-12	12	505	0,12	0,99	4,0	30,0	7,50
B-13	13	500	0,12	1,41	4,0	47,0	11,80
B-14	14	510	0,10	0,82	3,3	27,3	8,53
B-15	15	550	0,15	1,28	5,0	42,6	8,53

в структурной сетке и образовывать плотноупакованные бериллийсодержащие кварцеподобные твердые растворы β -эвкриптита (⁷). Приблизительно светочувствительные свойства бериллийсодержащих светочувствительных стекол (БССС) экспериментальных составов оценивали по разности в температурах наводки и начала кристаллизации облученных и необлученных образцов размером 3—5 мм, которые нагревали в течение 2 час. в градиентной печи.

Для определения разности в скоростях растворения (или коэффициента растворимости K) в 13% растворе HF использовали штабики облученного и необлученного бериллийсодержащего стекла размером 3,5×3,5××300 мм. Штабики облучали по 1 часу с каждой стороны, затем подвергали тепловой обработке вместе с необлученными образцами, после чего подвергали травлению в растворе HF в течение времени от 30 мин. до 1 часа. K вычисляли из отношения скоростей травления облученных и необлученных термообработанных образцов.

При исследовании тонкой структуры продуктов кристаллизации БССС нами (³) определены области когерентного рассеяния (о.к.р.) и микродеформации по методике, ранее не применявшейся для этих целей и описанной в (^{8,9}). Степень кристалличности оценивали по известной методике (¹⁰).

Исследованные стекла обладали достаточно высокой светочувствительностью, имея разность в температурах начала кристаллизации облученных и необлученных участков в пределах 50—65° C. В результате проведенного исследования влияния BeO на химические свойства БССС показано, что максимальными значениями K , лежащими в пределах 9,6—11,8, обладали стекла, содержащие от 2 до 6 мол. % BeO (табл. 1).

Увеличение содержания BeO свыше 7 мол. % нецелесообразно с точки зрения сохранения высоких значений K . Другой важной закономерностью в изменении растворимости БССС и продуктов их низкотемпературной тепловой обработки являются значительно более высокие скорости растворения облученных и закристаллизованных образцов, чем необлученных стекловидных, скорость растворения которых остается практически на одном и том же достаточно низком уровне. Следовательно, введение BeO

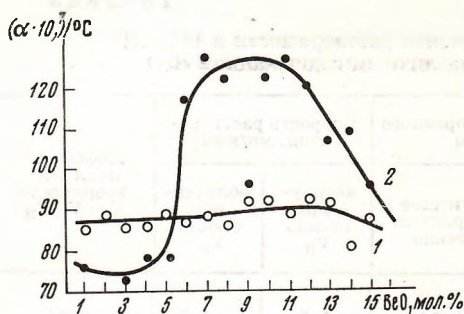


Рис. 2. Зависимость линейного коэффициента теплового расширения светочувствительных стекол и фотоситаллов от содержания BeO. 1 — светочувствительное стекло; 2 — фотоситалл

ванных стекол к микрокристаллизации.

Если с увеличением содержания BeO микротвердость H исходных светочувствительных стекол оставалась практически неизменной и лежала в пределах 200—300 кг/мм², то у продуктов их кристаллизации она достигала 927, 760 и 840 кг/мм² у образцов с малыми размерами о.к.р. (185, 206 и 344 Å), высокой степенью кристаллизации (69, 71 и 79%) и незначительными микродеформациями (5, 27; 5,25 и 2,9%), после чего по мере

способствует в большей мере увеличению растворимости кристаллической фазы, чем значительному повышению химической устойчивости исходного стекла.

Продукты высокотемпературной кристаллизации БССС имели тонкокристаллическую структуру с размерами кристаллов порядка 1 мкм и менее (рис. 1), а также высокую степень кристалличности, изменяющуюся от 65 до 79% (3). Это подтверждает изложенные выше предположения о том, что ион Be^{2+} , отличающийся высокой силой поля с сильным поляризующим воздействием, усиливает склонность исследо-

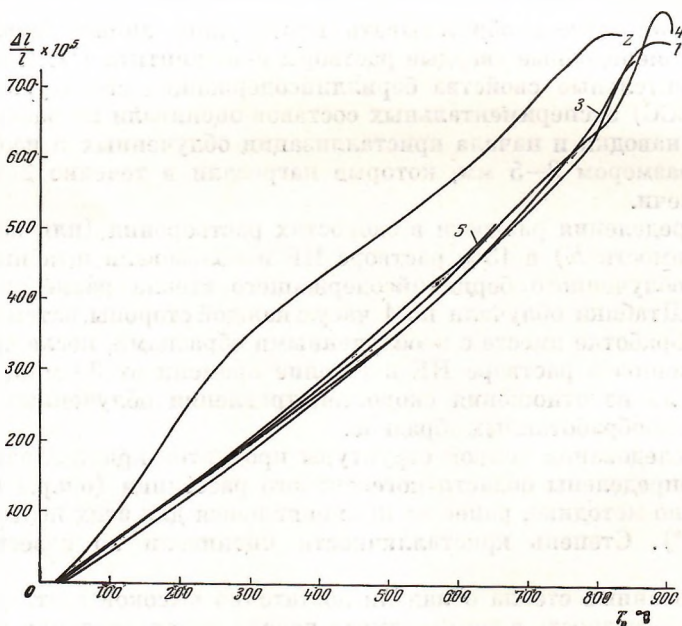


Рис. 3. Кривые теплового расширения фотоситаллов с BeO. $\Delta l/l$ — относительное удлинение образца; T — температура. Цифры у кривых — содержание BeO в стекле

дальнейшего увеличения концентрации BeO микротвердость имела тенденцию к понижению. Наименьшей микротвердостью обладал закристаллизованный продукт с 12 мол. % BeO. С уменьшением размера о.к.р. микротвердость продуктов кристаллизации возрастала, а с увеличением микродеформации она уменьшалась. С повышением содержания BeO в БССС размеры о.к.р. мета- и дисиликата Li увеличивались. Основными кристаллическими фазами в продуктах кристаллизации стекол обнаруже-

ны мета- и дисиликат Li и кварцеподобный твердый раствор β -эвкриптита. С увеличением содержания BeO выше 5 мол. % в продуктах кристаллизации наряду с дисиликатом Li появлялся и метасиликат, который полностью вытеснял дисиликат при концентрациях BeO больше 11 мол. %, что можно объяснить уменьшением содержания SiO₂. Полученные зависимости между механическими свойствами и тонкой структурой продуктов кристаллизации БССС имеют большое значение для углубленного понимания механизма ситаллообразования и нарастания прочности у облученных и термообработанных светочувствительных стекол.

Результаты измерения линейного коэффициента термического расширения α показали, что он мало изменяется у исходных стекол с увеличением содержания BeO от 1 до 15 мол. %, оставаясь в пределах $(80-92) \cdot 10^{-7}$ на 1° в интервале $20-320^\circ$, в то время как у продуктов высокотемпературной тепловой обработки БССС он был минимальным при концентрации BeO до 5 мол. %, далее заметно увеличивался, достигая максимальных значений $(125-130) \cdot 10^{-7}$ на 1° при 7—12 мол. % BeO, а затем снова уменьшался (рис. 2). Кривые теплового расширения исходных стекол имели в основном прямолинейный характер (рис. 3), в то время как у продуктов высокотемпературной тепловой обработки БССС имели место некоторые отклонения от прямолинейной зависимости с увеличением содержания BeO выше 6 мол. %. Таким образом, добавка 3—5 мол. % BeO является оптимальной, так как препятствует структурным модификационным превращениям различных кристаллических форм кремнезема в продуктах тепловой обработки БССС и стабилизирует их кривые теплового расширения.

Исследованием химической устойчивости было установлено, что продукты кристаллизации после кипячения в воде в течение 5 час. уменьшали свой вес на 0,14—0,22 %, т. е. имели несколько большую выщелачиваемость, чем исходные БССС, у которых потеря в весе составляла 0,03—0,15 % (рис. 4). Наибольшей химической устойчивостью, соответствующей 1—2 гидролитическому классу, обладали БССС и продукты их кристаллизации, содержащие 5—7 мол. % BeO, что хорошо согласуется с их наиболее высокими термическими и диэлектрическими свойствами. Несколько меньшую химическую устойчивость закристаллизованного материала по сравнению с БССС можно объяснить более совершенной и плотной структурой исходного светочувствительного стекла и меньшей химической устойчивостью стекловидной фазы в закристаллизованном продукте, которая обогащена щелочными окислами. Подвижность щелочных ионов в остаточной стекловидной фазе остается, по-видимому, еще достаточно большой, несмотря на присутствие в ней части BeO. Результаты проведенного исследования подтверждают в основном изложенные выше представления о роли ионов Be^{2+} в структуре силикатных стекол и продуктов их кристаллизации.

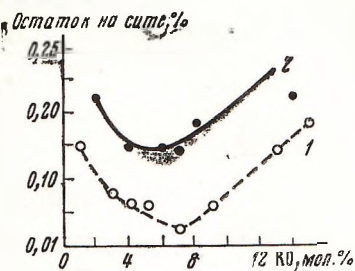


Рис. 4. Потери в весе светочувствительных стекол (1) и фотоситаллов (2) с BeO после кипячения в воде в течение 5 час.

Поступило
29 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Анпен, В кн. Справочник по производству стекла, т. 1, М., 1963, стр. 18.
- ² J. F. Macdowell, Brit. Pat. 1 005 338, 1965. ³ А. И. Бережной, А. С. Красников, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 16, 4, 476 (1971). ⁴ P. W. McMillan, Glassceramics, London — N. Y., 1964, p. 209. ⁵ A. Dietzel, Zs. Electrochem., v. 48, 1 (1942). ⁶ K. J. Loewenstein, Phys. and Chem. Glasses, v. 2, 3, 69 (1961).
- ⁷ G. H. Beall, B. P. Karstetter, H. L. Rittler, J. Am. Ceram. Soc., v. 50, 4, 181 (1967).
- ⁸ E. M. Hofer, J. Am. Ceram. Soc., v. 48, 8, 438 (1964). ⁹ А. И. Бережной, А. С. Красников, Н. А. Ерохов, ДАН, т. 186, № 1, 142 (1969). ¹⁰ P. H. Hermans, Materie plast. et elastomerie, v. 29, 5, 464 (1963).