

Н.Н. Качалов, В.Г. Воано

Основы производства оптического стекла

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 53
ББК 22.3
Н11

Н11 **Н.Н. Качалов**
Основы производства оптического стекла / Н.Н. Качалов, В.Г. Воано – М.:
Книга по Требованию, 2020. – 195 с.

ISBN 978-5-458-50465-2

В первой части книги рассматриваются основные физико-химические свойства стекла, из них оптические - более подробно. Во второй -изложен технологический процесс производства оптического стекла с относящимися к нему разделами о сырых материалах, оgneупорах и печах, применяемых в производстве оптического стекла. Книга может служить учебником для студентов вузов оптической промышленности и учебным пособием для студентов химиков-стекольщиков, а также может быть полезна инженерам и техникам, работающим в оптической промышленности.

ISBN 978-5-458-50465-2

© Издание на русском языке, оформление

«YOYO Media», 2020

© Издание на русском языке, оцифровка,

«Книга по Требованию», 2020

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, кляксы, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

1. ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ О СТЕКЛЕ

Для того чтобы дать ответ на вопрос: что такое стекло вообще и каковы характерные признаки оптического стекла, обратимся к способу получения стекла и рассмотрим подробнее явления, происходящие при этом. В кратких чертах получение стекла сводится к плавлению или одного вещества или смеси нескольких веществ и к последующему охлаждению полученного расплава. Далеко не все вещества дают при такой обработке стекло. В большинстве случаев, например, при плавлении и охлаждении расплавов металлов и многих солей неорганических кислот, а также большинства органических соединений, мы после охлаждения получаем кристаллическую массу, состоящую из кристаллов тех веществ, которые были взяты для плавления. Однако, некоторые вещества, преимущественно кремнезем, борный ангидрид, фосфорная кислота и их соли, а также некоторые органические вещества, при условии, что охлаждение производится не слишком медленно, затвердевают в аморфные, обычно прозрачные твердые тела. В отличие от кристаллического мы назовем это состояние стеклообразным. Чаще всего стеклообразно способны затвердевать вещества, представляющие собой в расплавленном состоянии жидкости, обладающие большой вязкостью.

В том же случае, когда охлаждение ведется достаточно медленно, мы и для этих веществ почти всегда наблюдаем кристаллическое затвердевание.

Самый процесс кристаллического затвердевания отличается от затвердевания стеклообразного некоторыми характерными чертами. Во-первых, при затвердевании кристаллическим мы всегда можем наблюдать температуру плавления, т. е. такую температуру, при которой кристаллы находятся в равновесии с жидкостью, из которой они образовались, и могут существовать одновременно с ней неопределенно долгое время. Выше этой температуры кристаллы переходят в жидкость, ниже — жидкость кристаллизуется. Для стекла такой температуры плавления указать не можем. Во-вторых, переход из жидкого в кристаллическое состояние сопровождается скачкообразным изменением большинства свойств. Для примера приводим на рис. 1 изменение некоторых свойств воды при переходе в лед.

Коэффициент преломления, теплоемкость и удельный объем

изменяются при этом скачком, кривая же упругости насыщенного пара дает только небольшой излом.

Стекло такого скачка в изменении свойств не обнаруживает. Наоборот, малому изменению температуры всегда соответствует малое изменение свойств. Такой постепенный переход и лишает возможности указать точку плавления стекла.

Как мы уже говорили, из жидкого расплава, который при быстром остывании может затвердеть стеклообразно, при достаточно медленном остывании выделяются кристаллы. Температуру, при которой эти кристаллы выделяются и могут неограниченно долго сосуществовать с жидким расплавом, определить можно, но если затвердевание в том же расплаве идет стеклообразно без выделения кристаллов, то при определенной температуре никакого резкого изменения свойств не замечается, и поэтому при стеклообразном затвердевании самое понятие о температуре плавления утрачивает смысл.

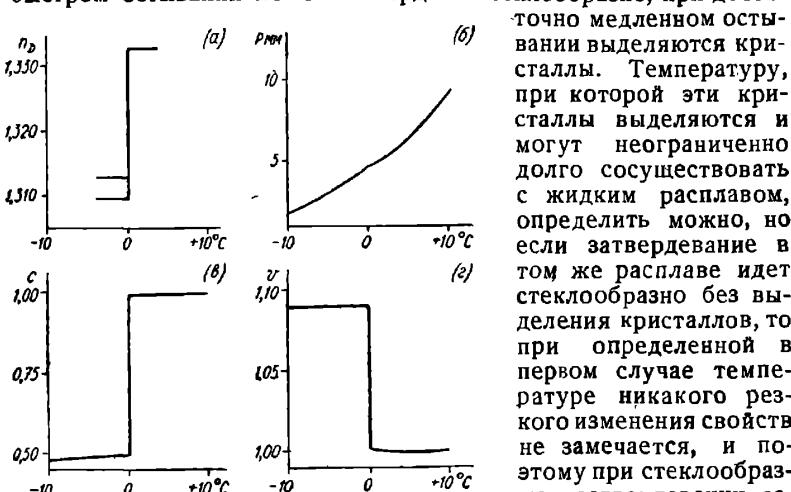


Рис. 1. Изменение свойств льда при переходе в воду:

- a) Изменение коэффициента преломления (n_D).
- b) Изменение упругости насыщенного пара (P).
- c) Изменение теплопемкости (c).
- z) Изменение удельного объема (v).

Затвердевание от кристаллического, заключается в том, что при стеклообразном затвердевании не наблюдается выделения тепла при определенной постоянной температуре, а при переходе расплава в кристаллическое состояние выделяются значительные количества тепла без понижения его температуры. Иногда же, например, если кристаллизация началась ниже температуры равновесия, температура расплава может даже повыситься. В случае же стеклообразного застывания всякое выделение тепла связано с понижением температуры вещества.

Эти основные различия между стеклообразным и кристаллическим затвердеванием дают нам возможность составить себе представление о сущности стеклообразного состояния. Во-первых, мы не замечаем точки перехода жидкости в стекло. Это нам

говорит о том, что стекло по строению должно быть близко к жидкости. Во-вторых, жидкость, образующая при охлаждении стекло, при благоприятных обстоятельствах может дать и кристаллы. Это указывает на то, что стекло получается при переохлаждении жидкости, когда жидкость, по образному выражению Ибсена-Марведеля (H. Ibsen-Marwedel),^{1*} „прозевала случай перейти в кристаллическое состояние“.

Строение вещества может быть до некоторой степени выяснено при помощи рентгенографического анализа, и мы знаем, что кристаллическое состояние отличается от жидкого упорядоченным расположением молекул или ионов, расположенных в кристаллах в виде правильных пространственных решеток. В жидкостях молекулы расположены в общем хаотически, но все же обнаруживают, особенно вблизи температуры кристаллизации, стремление скопляться в группы с правильным расположением. Рентгенографический анализ стекол показывает, что их строение подобно жидкостям, только в стеклах несколько сильнее выражено стремление молекул образовать правильно построенные группы. Это подтверждает наше представление о стеклах, как о переохлажденных жидкостях.

Как известно, кристаллизация переохлажденных жидкостей может начаться по двум причинам: или вследствие внесения кристаллов того вещества, которое должно выкристаллизовываться, или же в жидкости самопроизвольно образуются кристаллы, которые в дальнейшем действуют так же, как и кристаллы, внесенные извне.

Какими же свойствами вещества обусловливается его способность переохлаждаться не кристаллизуясь и застывать стеклообразно? Так как в стеклообразном состоянии мы знаем вещества самой разнообразной химической природы как в смеси, так и в чистом состоянии и даже в виде простых тел, то связывать эту способность исключительно с составом мы не можем. Наиболее ясный ответ дают нам классические работы Г. Таммана (G. Tammann)², к которым мы и обратимся.

Он изучал условия кристаллизации ряда органических веществ с температурами плавления, лежащими в области, удобной для наблюдения. При этом он ввел следующие два термины: скорость кристаллизации и способность к самопроизвольной (спонтанной) кристаллизации и изучил зависимость этих свойств вещества от температуры.

Под скоростью кристаллизации Тамман понимает скорость, с которой кристалл, образовавшийся в жидкости, увеличивает свои линейные размеры. Так как у кристаллических веществ свойства в различных направлениях различны, то и скорость роста кристаллов в различных направлениях должна

* См. список литературы в конце книги.

быть различна. Иначе было бы невозможно образование различных кристаллических форм, потому что кристаллы, разрастаясь от места возникновения во всех направлениях с одинаковой скоростью, все имели бы форму шара. Так как Тамман определял скорость кристаллизации по скорости перемещения кристаллической границы в трубке, наполненной жидкостью, то, следовательно, он определял максимальную скорость роста кристаллов. Если вначале, благодаря различному положению кристаллов, вдоль оси трубы имелись различные скорости роста, то через некоторое время те кристаллы, у которых направление максимальной скорости роста приходилось не по оси трубы,

отставали, и кристаллическая граница перемещалась в этом направлении с максимальной скоростью роста кристаллов. При изучении зависимости этого свойства от температуры оказалось, что при температуре плавления скорость роста, как и следовало ожидать, равна нулю. По мере понижения температуры скорость кристаллизации сначала растет, достигает максимума, затем начинает падать и через некоторое время опять доходит до нуля (см. на рис. 2 кривую 1).

Некоторыми исследователями высказывалось мнение, что этот нуль только относительный, т. е. что кристаллизация продолжается, но настолько медленно, что мы не можем благодаря ограниченности времени наблюдения подметить ее распространение. Однако, этому противоречит существование в стеклообразном состоянии не только искусственно полученных стекол, приготовленных несколько тысяч лет тому назад, но и стеклообразно застывших изверженных пород, время существования которых насчитывает несколько геологических эпох.

Способность к самопроизвольной кристаллизации Тамман определяет по числу кристаллических зародышей, иногда называемых кристаллическими центрами, которые самопроизвольно возникают в единице времени в единице объема переохлажденного расплава. Изучая зависимость этого свойства от температуры, Тамман получил результаты, аналогичные зависимости скорости кристаллизации от температуры (см. рис. 2, кривую 2) с той разницей, что максимум этой кривой лежит при температуре более низкой, чем максимум кривой скорости кристаллизации

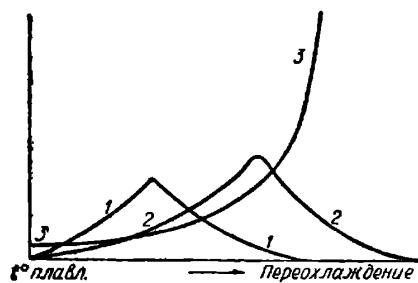


Рис. 2. Температурная зависимость факторов кристаллизации стекол.

Кривая 1 — изменение скорости кристаллизации, кривая 2 — изменение способности кристаллизации, кривая 3 — изменение вязкости.

ции. Самое начало и конец кривой, когда способность к самопроизвольной кристаллизации очень мала, могут быть изучены только с большим трудом, так как число образовавшихся центров до некоторой степени случайно и дело идет о средних величинах из большого числа опытов. В случае малой величины способности кристаллизации особенно сказываются все неучитываемые мелкие отклонения от заранее выбранных условий опыта (неоднородность состава, неравномерность температуры и т. п.). Поэтому мы не во всех случаях можем быть уверены, что кривая способности кристаллизации начинается от температуры плавления. Однако, поскольку нет противоречащих наблюдений, считают, что уже при малом переохлаждении способность к спонтанной (самопроизвольной) кристаллизации приобретает некоторую, хотя бы и очень малую, величину. Относительно другого конца мнения расходятся. Сам Тамман дает кривую, изображенную на рис. 2, показывающую, что способность кристаллизации еще не достигла нуля в то время, как скорость кристаллизации уже равна нулю.

Проф. А. С. Гинзберг возражает против этого на том основании, что само образование кристаллического центра есть уже некоторый рост кристалла, и, следовательно, скорость кристаллизации и способность к самопроизвольной кристаллизации должны обращаться в нуль одновременно. Мы слишком мало знаем еще о центре кристаллизации и его образовании, чтобы иметь возможность ответить на вопрос, которое из этих двух взглядов правильно. Практического значения это не имеет, так как речь идет о столь малых величинах скорости и способности кристаллизации, что они уже не могут помешать стеклообразному затвердеванию.

Из рассмотрения этих кривых становится ясным, что легко переохлаждаются и стеклообразно затвердевают те вещества, которые обладают вообще малыми скоростью и способностью кристаллизации, и, особенно, если невелика область, в которой и скорость и способность кристаллизации одновременно имеют значительную величину. В этом случае при охлаждении расплава мы сначала будем находиться в области, где скорость кристаллизации имеет заметную величину, но расти нечему, так как образование кристаллических центров очень мало вероятно. Потом мы перейдем в область, где образование кристаллических центров становится более вероятным, но скорость кристаллизации уже настолько мала, что они не успевают вырасти до заметных размеров.

Кривая 3 на рис. 2 дает изменения вязкости с температурой. Мы видим, что уменьшение скорости кристаллизации совпадает с быстрым увеличением вязкости. Это становится совершенно понятным, если принять во внимание, что беспорядочно расположенные в жидкости молекулы должны переместиться и повер-

нуться, чтобы занять свои места в кристаллической решетке. Очевидно, что этот процесс будет совершаться тем труднее, чем более вязка жидкость. Этим объясняется и тот факт, что жидкости, легко затвердевающие стеклообразно, обычно обладают уже большой вязкостью при температуре плавления. Однако, известны вязкие жидкости, обладающие большей скоростью кристаллизации, чем более подвижные, следовательно, вязкость не является единственным фактором, обуславливающим стеклообразное затвердевание.

Из всего вышесказанного следует, что представление о стеклообразном состоянии, как о переохлажденной жидкости, близко к истине.

Во всяком случае, стеклообразное состояние получается из расплава, путем перехода через переохлажденную жидкость, и если структура этой переохлажденной жидкости в дальнейшем изменяется, то это происходит настолько постепенно, что мы не в состоянии указать температуру, выше которой мы имеем дело с жидкостью, а ниже — со стеклом. В дальнейшем мы еще вернемся к этому вопросу и рассмотрим те факты, которые все же заставляют нас признавать некоторое отличие стекла от переохлажденной жидкости.

Вторым следствием является правило, что для получения стеклообразного затвердевания следует от температуры плавления и до температуры, соответствующей нулю скорости кристаллизации, охлаждать стекло достаточно быстро. Особенно осторожным следует быть между температурами максимумов скорости и способности кристаллизации. Тогда стекло, вследствие свойственной ему „вязкости“, с которой нам еще неоднократно придется встречаться, „прозревает“ случай закристаллизоваться или, как говорят на стекловаренных заводах, зарухнуть.

Интересно рассмотреть на основании принятой нами гипотезы о сущности стеклообразного состояния внешний вид кристаллизации, возникающей в стекле при выдерживании его при температуре оптимума заружания. Здесь можно представить себе два случая: или мы исходим из расплавленного стекла и охлаждением доводим его до температуры опыта, или мы исходим из холодного стекла и нагреваем его до желаемой температуры. Характер кристаллизации будет различный. В первом случае обыкновенно число кристаллических центров будет невелико, и в стекле образуется ограниченное число отдельных кристаллов, образующих шарообразные скопления, выросшие из одного центра, так называемые сферолиты (см. рис. 3).

Во втором случае число кристаллических центров будет гораздо больше благодаря тому, что стекло в этом случае пройдет через температуру максимума способности кристаллизации. В результате, обычно кристаллов бывает так много, что они препятствуют друг другу развиваться до размеров, видимых

простым глазом, и все стекло теряет прозрачность и становится фарфоровидным (см. рис. 4). Отдельные кристаллы в таком стекле можно различить только под микроскопом. Конечно, вид кристаллов и их размеры зависят также и от состава стекла.

Все сказанное относится ко всем веществам, находящимся в стеклообразном состоянии как органического, так и неорганического происхождения. Но обычно органические вещества не относят к стеклам в более узком смысле этого слова. Не относят также к стеклам те неорганические, не обладающие явно выраженным кристаллическим строением вещества (например, гель кремнекислоты), которые образовались не путем переохлаждения жидкости. Кеплер (Kerppeler) определяет поэтому стекло, как „неогра-



Рис. 3. Сферолиты в стекле

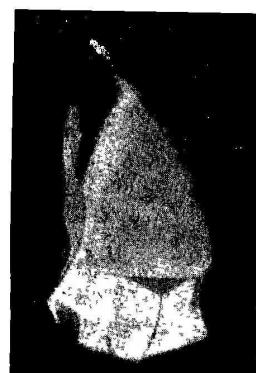


Рис. 4. Образец стекла с неполным мелкокристаллическим заружанием.

ническое вещество, затвердевшее из расплавленного состояния и оставшееся во всех отношениях аморфным”².

Однако, далеко не всякое вещество, подходящее под это определение, может быть использовано на практике. Для этого необходимо еще соблюдение некоторых условий, главнейшие из которых состоят в том, чтобы стекло по своим свойствам достаточно хорошо отвечало целям, для которых оно предназначается, и чтобы изготовление как самого стекла, так и изделий из него было технически доступно. Определить, что следует считать в этом случае достаточным, нельзя, так как требования, предъявляемые стеклу, все время меняются в зависимости от его назначения и развития техники.

II. СВОЙСТВА СТЕКОЛ

В этой главе мы остановимся на главнейших свойствах стекол, познакомимся в общих чертах с методами их определения и постараемся выяснить, каким образом свойства стекла и их изменения влияют на методы производства, и что эти изменения могут нам дать для суждения о строении стекла.

Мы рассмотрим оптические свойства, однородность, вязкость, удельный вес, механические, электрические и термические свойства и способность стекла оказывать сопротивление химическому воздействию.

Зависимости свойств от состава будет отведена отдельная глава.

1. Оптические свойства

Из всех свойств наиболее важными для оптического стекла являются свойства оптические. Даже однородность как химическая, так и физическая, важна только потому, что она обеспечивает постоянство оптических свойств в данном куске или партии стекла.

Из оптических свойств мы рассмотрим преломление, дисперсию, отражение, а также поглощение света и двупреломление, которое возникает в стекле под действием механических напряжений.

a) Преломление и дисперсия

Законы преломления света заключаются в том, что луч света, падающий на поверхность раздела двух прозрачных сред *A* и *B* под углом к перпендикуляру (нормали) к этой поверхности, переходя из среды *A* в среду *B*, отклоняется от своего первоначального направления, причем луч преломленный лежит в плоскости, проведенной через нормаль и луч падающий (рис. 5). Углы между нормалью и падающим и преломленным лучами называются соответственно углами падения и преломления.

На рис. 5 угол падения обозначен через α , а угол преломления через β . Отношение $\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n$ зависит от свойств сред *A* и *B* и от длины волны падающего света, но не зависит от угла падения. Величина n характеризует собою преломляющую способность комбинации сред *A* и *B* и носит название относительного коэффициента преломления среды *B* по отношению к среде *A*.

В том случае, когда средою *A* является пустота, n получает название абсолютного коэффициента преломления. Если угол падения больше, чем угол преломления, то говорят, что среда *B* оптически более плотна, чем среда *A*. Все вещества в той области длин волн, которые ими не поглощаются, являются оптически более плотными, чем пустота, и поэтому абсолютный коэф-

Фициент преломления света n для всех прозрачных веществ больше 1.

Так как n для различных длин волн различно, то, указывая n с большой точностью, необходимо указать, к какой длине волны λ относится n , что обычно делается посредством значка поставленного внизу после n .

Этот значок представляет собою или длину волны, выраженную в ангстремах (\AA) или миллимикронах (мк), или буквенное обозначение соответствующей линии поглощения в солнечном спектре. Таким образом выражение $n_{5893} = 1,5139$ показывает, что

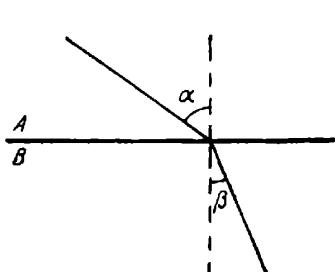


Рис. 5. Преломление луча света.

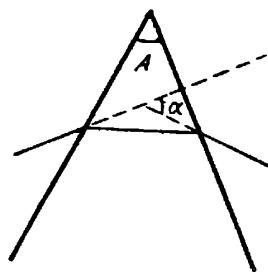


Рис. 6. Ход луча сквозь призму.

коэффициент преломления данного вещества для луча длины волны 5893 \AA равен 1,5139. Преломляющую способность оптического стекла принято характеризовать посредством n_D или n_d , т. е. коэффициентом преломления для желтого луча, испускаемого накаленными парами натрия (n_D), или светящимся в гейслеровской трубке гелием (n_d). Длина волны первого луча 5893 \AA , а второго 5875 \AA . Ввиду незначительной разницы в длинах волн разница в коэффициентах преломления тоже очень мала. Выбран этот участок спектра потому, что к лучам этой длины волны человеческий глаз наиболее чувствителен.

Измерение коэффициента преломления может быть произведено по различным методам. Некоторые из них принадлежат к относительным, т. е. требуют знания коэффициента преломления некоторого вспомогательного вещества, по отношению к которому и определяется коэффициент преломления испытуемого, другие, не требующие такого вспомогательного вещества, являются абсолютными.

Из абсолютных укажем на метод, состоящий в определении угла α отклонения луча при прохождении через призму с преломляющим углом A (рис. 6). В том случае, когда направление

падающего луча выбрано так, что угол α минимальный, коэффициент преломления n определяется из формулы:

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(\alpha + A)}{\sin \frac{1}{2}A}.$$

Метод может быть доведен до большой степени точности, но требует много времени как для самого измерения, так и для изготовления образца, поэтому в заводской практике обычно не применяется.

Значительно скорее n может быть определено относительными методами. Чаще всего при этом пользуются рефрактометром Пульфриха, с помощью которого определяют угол преломления β (рис. 7 a), соответствующий лучу, падающему парал-

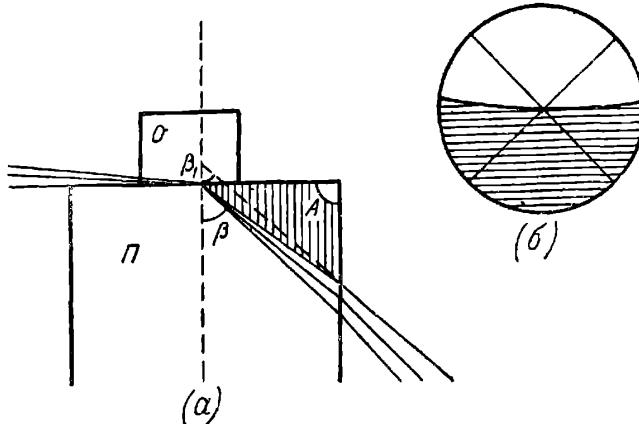


Рис. 7(а) и (б). Ход лучей в рефрактометре Пульфриха.

льно плоскости раздела испытуемого образца O и призмы A , коэффициент преломления которой n_A должен быть больше n_O и точно известен. В этом случае показатель преломления образца

$$n_O = n_A \sin \beta.$$

В приборе непосредственно измеряется $\angle \beta_1$, составляемый крайним выходящим из призмы лучом с нормалью к общей плоскости образца и призмы.

Так как $\angle \beta_1$ зависит еще от преломляющего угла призмы A , то вычисления сильно усложняются, и обычно пользуются прилагаемыми к каждой призме таблицами, дающими n в зависимости от измененного β_1 .

На рисунке 7 b дан вид поля зрения в приборе Пульфриха.