

08.6 (Cd)      1.46186      467.8 (Cd)      1.46429

Щелочь	Потеря массы, кг/100 м <sup>2</sup> при температуре				
	60	70	80	90	95
2н. NaOH	4.4	—	19.3	43.6	64.5
0.5н. NaOH	3.2	—	11.5	23.2	—
0.5н. LiOH	—	2.9	6.0	12.5	—

Интервал, °C	$\alpha \cdot 10^{-7}, K^{-1}$		Интервал, °C	$\alpha \cdot 10^{-7}, K^{-1}$
	KY	KB		
20—0	4.30	3.96	(-75) — (-100)	0.82
0 — (-25)	4.12	3.88	(-100) — (-125)	-1.28
(-25) — (-50)	3.08	3.21	(-125) — (-150)	-2.63
(-50) — (-75)	1.90	2.02		

В. К. ЛЕКО, О. В. МАЗУРИН

# Свойства кварцевого стекла

(-25) — (-50)	3.08	3.21	(-125) — (-150)	-2.63
(-50) — (-75)	1.90	2.02		

Длина волны, нм	$n$	Длина волны, нм	$n$	Длина волны, нм	$n$
667.8 (He)	1.45607	501.6 (He)	1.46224	435.8 (H)	
643.8 (Cd)	1.45670	480.0 (Cd)	1.46350	404.7 (H)	
587.6 (He)	1.45846	471.3 (He)	1.46406		
508.6 (Cd)	1.46186	467.8 (Cd)	1.46429		

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ им. И. В. ГРЕБЕНЩИКОВА

В. К. ЛЕКО, О. В. МАЗУРИН

# СВОЙСТВА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Ответственный редактор  
д-р хим. наук Б. Г. ВАРШАЛ



ЛЕНИНГРАД  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1985

Леко В. К., Мазурин О. В. Свойства кварцевого стекла. — Л.: Наука, 1985. — 166 с.

В книге сжато изложены основные сведения о свойствах кварцевого стекла — механических, реологических, оптических, электрических и других, а также о закономерностях его кристаллизации. Вводные главы книги содержат необходимые для лучшего понимания основного материала сведения о технологии кварцевого стекла, о его строении и о влиянии условий синтеза и тепловой обработки на химические равновесия, определяющие структурное состояние примесей в кварцевом стекле.

Книга предназначена для широкого круга специалистов, связанных с исследованиями, производством и применением кварцевого стекла, для специалистов в области физикохимии и технологии оксидных стекол, а также для преподавателей, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Библиогр. 351 назв. Ил. 61. Табл. 20.

#### Р е ц е н з е н т ы:

Чл.-кор. АН СССР Г. Т. ПЕТРОВСКИЙ,  
д-р хим. наук В. Н. ФИЛИПОВИЧ

## ВВЕДЕНИЕ

Среди всех промышленных стекол кварцевое стекло занимает особое положение. Обладая уникальным комплексом ценнейших свойств, оно оказывается в очень многих случаях в полном смысле этого слова незаменимым материалом. И хотя по валовому выпуску оно находится далеко позади ряда других типов стекол, по разнообразию применений и их значению для ключевых отраслей народного хозяйства оно, вероятно, не имеет себе равных.

Из-за того что кварцевое стекло однокомпонентно, многие его важнейшие свойства очень сильно зависят от наличия в нем примесей, а также от условий синтеза. Для наиболее эффективного применения этого замечательного материала потребитель должен достаточно свободно разбираться в том, какой именно тип кварцевого стекла ему подходит в наибольшей степени и как он должен обращаться с этим стеклом во время его эксплуатации.

Ежегодно в мировой литературе появляются десятки новых работ по кварцевому стеклу, и следить за ними подавляющему большинству специалистов, связанных с теми или иными применениями кварцевого стекла, совершенно невозможно. Между тем на русском языке последняя монография по кварцевому стеклу, в которой содержится раздел по свойствам кварцевого стекла (весьма скромный по объему), была опубликована 20 лет тому назад [32]. Таким образом, целесообразность публикации монографии по свойствам кварцевого стекла представлялась очевидной.

Хорошо известно, что кварцевое стекло в технике применяется в двух основных формах: в виде прозрачного и непрозрачного кварцевого стекла. Эти два вида материалов сильно различаются как по технологии, так и по многим важнейшим свойствам и областям применения. В настоящей монографии рассматривается только прозрачное кварцевое стекло.

Основное содержание монографии, как это и следует из ее названия, составляет описание свойств кварцевого стекла и влияния на эти свойства технологии кварцевого стекла, температуры, давления и разных видов облучения. Мы надеемся, что эта книга будет полезна и исследователям свойств и строения стекол, и тех-

пологам заводов, производящих кварцевое стекло. Однако в первую очередь мы ориентировались на потребителей кварцевого стекла, знания которых о кварцевом стекле являются по неизбежности относительно ограниченными. Поэтому главам по свойствам кварцевого стекла предпосланы главы по его технологии, химии и структуре. При работе над книгой был использован материал из брошюры [146].

По нашим оценкам, для более или менее полного охвата современных сведений о свойствах кварцевого стекла потребовалась бы книга, в несколько раз превосходящая эту. Поэтому здесь читатель встретит лишь сжатое изложение самых основных сведений о предмете. Более полную информацию по особо интересующим его проблемам он сможет получить из указанной в книге литературы. Соответственно мы отвели под список литературы заметную долю всей книги, хотя и здесь мы вынуждены были прибегнуть к его сильному сокращению. Большой дополнительный фактический материал с необходимыми ссылками на исходные публикации читатель сможет найти в соответствующих разделах справочника по свойствам стекла [102].

## 1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНОЛОГИИ

### 1.1. Сырьевые материалы

Для получения кварцевого стекла в качестве исходных сырьевых материалов используют природный и синтетический кварц, кристобалит, аморфный  $\text{SiO}_2$  и летучие соединения кремния  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и т. п. [113, 200]. Свойства исходного сырьевого материала в значительной степени определяют как особенности физико-химических процессов, происходящих при плавке, так и свойства получаемого стекла.

#### 1.1.1. Кварц

Для производства кварцевого стекла используют следующие виды кварца: горный хрусталь и его разновидности — морион и дымчатый кварц, искусственные (выращенные в автоклавах) кристаллы кварца, жильный — гранулированный и молочно-белый кварц.

Кварц представляет собой твердый минерал (твердость по Моосу 7) с плотностью  $2650 \text{ кг/м}^3$ , с отчетливо выраженной анизотропией свойств и двойным лучепреломлением. При температуре  $573^\circ\text{C}$  низкотемпературный  $\alpha$ -кварц скачкообразно, но без разрушения кристаллов переходит в высокотемпературный  $\beta$ -кварц.  $\alpha \rightarrow \beta$ -Переход сопровождается увеличением объема [113] (рис. 1.1) на 1.3 % и тепловым эффектом, равным  $2.0 \text{ кДж/моль}$ . Усредненный коэффициент линейного теплового расширения кварца (КЛТР) в области  $0\text{—}500^\circ\text{C}$  равен  $\sim 110 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$  (КЛТР вдоль различных кристаллографических направлений немного отличаются друг от друга [35]), для  $\beta$ -кварца КЛТР равен нулю или несколько меньше нуля. Более подробные сведения о свойствах кварца можно найти в [50, 113]. В природном и синтетическом кварце содержатся примеси двух видов: структурные примеси и примеси, входящие в состав твердых или газовой-жидких включений. Наиболее типичными структурными примесями яв-

ляются примеси щелочей и алюминия, изоморфно замещающего кремний в кристаллической решетке кварца. Структурные примеси могут приводить к некоторому незначительному изменению параметров кристаллической решетки кварца [140]. При изоморфном замещении кремния атомом алюминия в качестве компен-

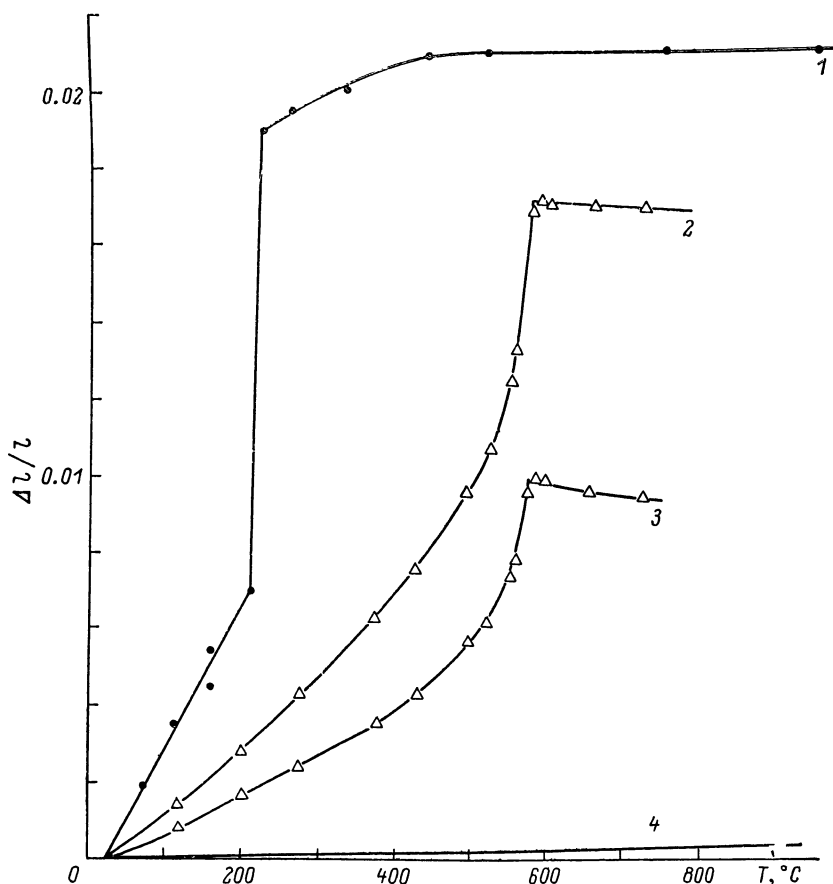


Рис. 1.1. Тепловое расширение различных модификаций кремнезема.

1 — кристаллит; 2, 3 — кварц в направлении, перпендикулярном (2) и параллельном (3) оси  $c$ ; 4 — стекло.

сатора заряда выступают одновалентные ионы —  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и в значительно меньшей степени двухвалентные ионы  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ . Поэтому в горном хрустале суммарное содержание примесей  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$  и  $K^+$  примерно равно содержанию примеси алюминия [167]. В качестве примесей замещения в решетку кварца могут входить в незначительном количестве ( $\sim 1 \cdot 10^{-4} \%$ ) также четырехвалентные атомы титана [113] и германия [190]. Помимо примесей металлов, в кварце могут находиться в растворенном виде примеси различных газов —  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$  [148, 300],

которые выделяются из кварца при нагревании. Структурные примеси воды и водорода обнаруживаются методом ИК-спектроскопии по характерным полосам поглощения в области 3 мкм [248].

Примеси в виде частиц различных минералов размером от долей микрона до нескольких миллиметров, захваченные растущими кристаллами кварца из гидротермальных растворов, образуют твердые включения в кварце. Твердые включения чаще всего представляют собой частички полевых шпатов (альбит  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , микроклин  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ), слюды (мусковит  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ , флогопит  $\text{Mg}_3\text{K}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2]$ ), а также большого числа других минералов — турмалина, эпидота, кальцита, апатита, сфена, рутила, пирита, халькопирита, талька и т. п. Для кварца каждого месторождения характерен определенный набор минералов, образующих твердые включения, обусловленный особенностями минералообразующих растворов.

Помимо твердых, в кварце присутствуют и газово-жидкие включения. По своим размерам полости, заполненные газами и жидкими растворами, колеблются в широких пределах — от микроскопических до хорошо видимых невооруженным глазом. Газово-жидкие включения могут распределяться равномерно, но чаще всего они концентрируются вдоль поверхности залеченных трещин кристалла. Включения обычно состоят из двух фаз — жидкой и газовой, но в некоторых случаях могут состоять и из трех фаз — жидкой, твердой и газовой или двух несмешивающихся жидких фаз и газовой фазы. Состав включений меняется в широких пределах — от почти чистой воды до концентрированных или насыщенных водных растворов, содержащих главным образом ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Газовая фаза состоит из паров воды и  $\text{CO}_2$ , в небольших количествах в нее могут входить  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . В жидкой фазе, насыщенной солями, иногда наблюдаются взвешенные кристаллики  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  [50].

Газово-жидкие и твердые включения могут встречаться в ограниченном количестве даже в высококачественном горном хрустале и кристаллах синтетического кварца. Однако особенно много их в жильном — грапулированном и молочно-белом кварце, в котором относительное количество минеральных и газово-жидких включений может достигать 1 мас. %.

Применение кварца, содержащего даже небольшое количество твердых или газово-жидких включений, для получения кварцевого стекла приводит к значительному снижению качества последнего. Наследуясь стеклом, твердые включения образуют в нем разнообразные окрашенные и бесцветные, кристаллические и стекловидные включения, резко снижающие прозрачность, термостойкость, механическую и лучевую прочность, устойчивость к кристаллизации. Высококачественное прозрачное кварцевое стекло можно получить лишь из кварца, практически свободного от твердых включений. Газово-жидкие включения в кварце в случае быстрого плавления кристаллов полностью наследуются стеклом, образуя в нем пузыри. При постепенном нагревании кварцевой



крупки в вакууме происходит разгерметизация газово-жидких включений, поэтому в вакуумных электропечах удается наплавлять прозрачное стекло даже из жильного кварца, сильно пораженного газово-жидкими включениями [154].

В основе отделения от кварца и удаления из крупки частиц посторонних минералов (т. е. обогащения кварца) лежит отличие ряда его свойств от свойств других минералов — плотности, прочности, смачиваемости различными поверхностно-активными веществами, устойчивости к воздействию различных кислот, магнитной восприимчивости, способности к электризации и т. п. Современные методы обогащения позволяют в значительной степени избавляться от твердых включений в кварцевой крупке, что дает возможность получать прозрачное стекло из недефицитного жильного кварца [154].

Чистые кристаллы кварца, на поверхности которых отсутствуют загрязнения, способствующие образованию зародышей кристобалита, при температурах выше  $1400^{\circ}\text{C}$  начинают медленно плавиться с поверхности [265]. Скорость плавления кварца экспоненциально увеличивается с ростом температуры [157, 303, 317]. Кварц является одним из немногих кристаллических веществ, способных заметное время существовать в перегретом состоянии при температуре, на  $200\text{—}300\text{ K}$  превышающей температуру плавления [265]. Присутствие на поверхности кристаллов кварца даже ничтожных следов щелочных примесей приводит в области температур выше  $1000^{\circ}\text{C}$  к превращению кварца в кристобалит.

### 1.1.2. Кристобалит

Для плавки кварцевого стекла может использоваться крупка кристобалита. Несмотря на то что кристобалит встречается в природе в виде отдельного минерала, последний никогда не используется для плавки кварцевого стекла. С этой целью используют кристобалит, получаемый при термообработке синтетического диоксида кремния (СДК) или крупки жильного кварца [116, 147]. СДК можно получить очень высокой степени чистоты. Однако непосредственно для наплавления прозрачного кварцевого стекла аморфный СДК непригоден из-за высокой газонасыщенности ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Для освобождения от значительной части растворенных в нем газов СДК подвергают предварительной термообработке по специальному режиму [147]. Окончательное освобождение от газовых примесей СДК происходит при его переходе в кристобалит [148]. Этот процесс либо может быть проведен заранее — и в этом случае исходная шихта для плавки стекла будет представлять собой крупку кристобалита, — либо он происходит в процессе вакуумной плавки. В обоих случаях стекло образуется в результате плавления кристобалита. Полностью кристобалитизированная крупка может быть использована для получения прозрачного стекла газопламенным или плазменным методом,

Кристобалит имеет две модификации: высокотемпературную —  $\beta$ -кристобалит и низкотемпературную —  $\alpha$ -кристобалит. Температура перехода одной модификации в другую зависит от степени совершенства кристаллической решетки, которая в свою очередь определяется тепловой историей и содержанием примесей [340], и находится в интервале 200—280°С. Чем меньше примесей содержит кристобалит и чем выше температура его образования (из других модификаций кремнезема), тем более совершенна его кристаллическая решетка, тем выше температура модификационного превращения. Следует отметить, что температура  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения обычно несколько (на  $\sim 35$  К) выше температуры  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения. Превращение  $\alpha$ -кристобалита в  $\beta$ -кристобалит сопровождается скачкообразным увеличением объема на  $\sim 4$  %.  $\alpha$ -Кристобалит имеет тетрагональную кристаллическую решетку и представляет собой хрупкий белый материал с твердостью по Моосу 6.5, с плотностью 2320 кг/м<sup>3</sup> и показателем преломления  $n=1.487$ . Двулучепреломление у  $\alpha$ -кристобалита практически отсутствует. Высокотемпературный  $\beta$ -кристобалит имеет кубическую решетку, изотропен. Коэффициент теплового расширения  $\beta$ -кристобалита в области 250—800 °С  $\sim 80 \cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup>, в области 1000 °С и выше близок к нулю. Зависимость относительного удлинения от температуры для кристобалита, пересчитанная на основе данных из [242], представлена на рис. 1.1.

Плавление кристобалита происходит при температуре  $\sim 1730$  °С. Так же как и кварц, кристобалит способен выдерживать некоторый (до  $\sim 40$  К) перегрев [265].

### 1.1.3. Летучие соединения кремния

Для получения особо чистого кварцевого стекла используются летучие соединения кремния, как правило SiCl<sub>4</sub>. Тетрахлорид кремния — жидкость с плотностью 1480 кг/м<sup>3</sup> и  $T_{\text{кип}}=57$  °С, путем ректификации он легко подвергается очистке, в результате которой содержание примесей в нем может не превышать  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  % [113]. Высокотемпературный гидролиз или окисление SiCl<sub>4</sub> позволяет получать кварцевое стекло, практически свободное от примесей металлов и твердых включений.

## 1.2. Способы получения кварцевого стекла

### 1.2.1. Общие положения

Способы получения кварцевых стекол сильно отличаются от способов производства разнообразных многокомпонентных технических стекол. Эти различия обусловлены высокой тугоплавкостью кристаллических модификаций диоксида кремния и высокой вязкостью расплава кремнезема. Если вязкость расплавов многокомпо-

пентных стекол при температуре варки обычно не превосходит нескольких паскаль-секунд, то вязкость расплава кремнезема при максимальной температуре плавки составляет  $10^4$ — $10^7$  Па·с. Столь высокие вязкости, с одной стороны, исключают применение традиционных приемов стекольной технологии для улучшения качества и однородности стекломассы — осветления и конвективного или механического перемешивания, с другой — дают возможность получать блоки и диски стекла без применения специальных сосудов (тиглей, ванн и т. п.).

В настоящее время промышленное кварцевое стекло получают несколькими принципиально различающимися способами [113, 200]: электротермическим, газопламенным, плазменным, парофазным. Каждый из этих способов имеет множество вариантов и модификаций.

### 1.2.2. Электротермический способ

Электротермическим способом получают кварцевое стекло в вакуумных тигельных и стержневых электропечах, а также в тигельных печах в среде быстро диффундирующих газов — He, H<sub>2</sub>.

При плавке стекла в тигельных вакуумных электропечах крупку кремнезема засыпают в графитовый тигель, который помещают внутри цилиндрического нагревателя печи сопротивления или индукционной печи. Плавка происходит в вакууме. Величина остаточного давления в печи в начале плавки составляет 0.01—1 Па. При повышении температуры из-за химического взаимодействия кремнезема с графитом, сопровождающегося интенсивным образованием газообразных продуктов, на заключительном этапе плавки величина остаточного давления возрастает и достигает  $10^2$ — $10^3$  Па. Максимальная температура плавки обычно не превышает 1750 °C (при более высоких температурах в стекле начинают быстро расти пузыри).

Для получения стекла оптического качества с минимальным количеством пузырей в конце плавки в печь подается не взаимодействующий с графитом или молибденом газ (обычно азот) под давлением  $10^6$ — $2.5 \cdot 10^6$  Па [231].

В лабораторных условиях кварцевое стекло можно получать плавлением крупки кремнезема в печах с металлической оснасткой (молибден, вольфрам) типа СШВЛ. Чтобы избежать загрязнения крупки летучими оксидами молибдена и вольфрама (MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>), образующимися при взаимодействии молибдена и вольфрама с кремнеземом (см. (2.16), (2.17)) или со следами выделяющейся из кварца воды и натекающего в вакуумную систему кислорода, крупку засыпают в ампулу из кварцевого стекла с узким (2—3 мм) верхним отверстием, которую затем устанавливают в молибденовый тигель. Из-за слабого взаимодействия кремнезема с молибденом остаточное давление в процессе плавки в таких печах сравнительно мало и обычно даже при максимальной температуре плавки не превышает  $10^{-3}$  Па. Повышение температуры во время плавки до 2000 °C и выше не приводит к дополнительному образо-

ванию и росту пузырей в массе стекла. Этим методом получения стеклообразного кремнезема широко пользуются в практике научно-исследовательских работ [75, 112].

Плавка в стержневых вакуумных электропечах реализуется в двух вариантах — в роторных горизонтальных стержневых печах и в вертикальных стержневых печах. При плавке в роторных печах кварцевую крупку засыпают во вращающийся вокруг горизонтальной оси металлический цилиндр и центробежными силами плотно прижимают к его стенкам. В образующуюся центральную полость помещают графитовый стержень, служащий нагревателем. Плавка происходит в вакууме в гарнисажном слое крупки кремнезема. Наплавленный блок имеет форму толстостенной трубы.

При плавке в вертикальных стержневых электропечах [130] графитовый стержень-нагреватель помещают вдоль оси цилиндрического корпуса печи. На графитовый стержень одевают трубку из кварцевого стекла. Пространство между стенками печи и трубкой засыпают кварцевой крупкой. Плавка проводится в вакууме в гарнисажном слое крупки. В процессе плавки крупка кремнезема изолирована от графита газонепроницаемой оболочкой из плавленного кремнезема, что предотвращает взаимодействие крупки кремнезема с графитом, сопровождающееся образованием газообразных продуктов (реакция (2.7)), способствующих появлению большого количества пузырей.

Таким образом, при электротермическом способе получения стекла плавка может осуществляться как в условиях интенсивного взаимодействия крупки кремнезема с восстановителями, сопровождающегося образованием летучего монооксида кремния, частично растворяющегося в кремнеземе (плавка в тигельных и роторных электропечах с графитовой оснасткой), так и в условиях, исключающих взаимодействие кремнезема с восстановителем (плавка в ампулах из кварцевого стекла в печах типа СШВЛ, в вертикальных стержневых электропечах). В дальнейшем первые мы будем называть восстановительными условиями плавки, вторые — нейтральными.

Дальнейшее развитие электротермический способ получил с заменой вакуума на среду газов (обычно водорода), быстро диффундирующих и хорошо растворяющихся в кремнеземе [323]. Плавка ведется в молибденовых тиглях в печи с металлической оснасткой. Плавка в атмосфере водорода позволяет одновременно производить выработку труб и стержней из кварцевого стекла, т. е. осуществлять непрерывный процесс [20, 229].

### 1.2.3. Газопламенный способ

Газопламенный способ наплавления кварцевого стекла основан на методе Вернейля, первоначально предназначенном для выращивания синтетического рубина. Крупка кремнезема с определенной скоростью подается на поверхность расплава кремнезема, разогретую факелом водородно-кислородного пламени [45]. Тем-

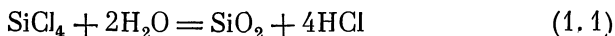
пература в горячем пятне факела может достигать 2100—2200 °С. Плавление частиц кварца в водородно-кислородном пламени протекает со значительно большей скоростью, чем в вакууме [44], и длится доли секунды. В таких условиях практически полностью исключаются процессы фазового перехода кварц—кристобалит и процессы вскрытия газово-жидких включений, которые могут содержаться в частицах кварца. Попадая на поверхность расплавленного кремнезема, частицы кварца быстро расплавляются, образовавшиеся капельки растекаются по поверхности расплава. На образовавшуюся поверхность попадают новые частицы кварца, которые вновь плавятся и растекаются. Так, слой за слоем идет наплавление кварцевого стекла, при этом газово-жидкие включения, имевшиеся в частицах кварца, образуют в расплаве пузыри.

Плавка осуществляется при минимальной вязкости (в зоне горячего пятна факела)  $\sim 10^4$  Па·с, при которой возможно медленное растекание стекломассы, но практически полностью исключается процесс конвективного перемешивания. Из-за специфики послойного наплавления газонаплавленное стекло обладает высокой оптической однородностью вдоль оси наплавления и неоднородно в направлении, перпендикулярном оси наплавления: стекло имеет так называемую слоистую неоднородность (подробнее об оптической однородности кварцевого стекла см. [291]).

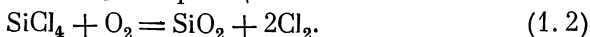
Для наплавления кварцевого стекла вместо водородно-кислородного пламени можно использовать факел высокочастотной плазмы [277]. В качестве газа-носителя можно использовать азот, аргон и их смеси. Добавляя к газу-носителю кислород, можно варьировать окислительно-восстановительные условия плавки [5]. В качестве сырьевого материала употребляется крупка кварца или кристобалита. Наплавленное стекло и в этом случае характеризуется слоистой неоднородностью.

#### 1.2.4. Синтез из газовой фазы

Для получения кварцевого стекла, практически свободного от примесей металлов, используют методы синтеза  $\text{SiO}_2$  из летучего тетрахлорида кремния. Существует два варианта такого синтеза — высокотемпературный гидролиз  $\text{SiCl}_4$  в факеле водородно-кислородного пламени (или пламени природного газа [200]) по реакции



и высокотемпературное окисление  $\text{SiCl}_4$  кислородом в факеле высокочастотной плазмы [277] по реакции



Образующийся по реакциям (1.1) и (1.2) газообразный кремнезем быстро конденсируется в газовой фазе в виде мельчайших частиц аморфного оксида кремния размером около 0.1 мкм [200]. Частицы увлекаются горячим потоком газа и при омывании им более холодной поверхности наплаваемого блока термофоретическими

силами [344] отбрасываются на поверхность расплава и захватываются им. В отличие от газопламенного способа в данном случае наплавление стекла производится из аэрозольных частиц, размер которых намного меньше длины волны видимого света, что дает принципиальную возможность получать стекло, не содержащее мелкозернистой неоднородности и оптически однородное во всех направлениях [263].

Синтез стекла по реакции (1.1) происходит в атмосфере, содержащей большое количество паров воды. Аэрозольные частицы  $\text{SiO}_2$  легко взаимодействуют с ней, в результате чего наплавленное паросинтетическое стекло содержит большое ( $\sim 0.5$  мол.%) количество групп  $\text{OH}$ , обуславливающих интенсивное поглощение света в ИК-области.

Для получения безгидроксильных стекол синтез ведут по реакции (1.2) в факеле высокочастотной плазмы [277]. Эта реакция используется также при получении световодных волокон с сердцевинной из очень чистого, «безводного» стеклообразного кремнезема. Процесс окисления тетрахлорида кремния в этом случае осуществляется внутри трубки из кварцевого стекла («опорной трубки»), локально нагреваемой снаружи, например, пламенем водородно-кислородной горелки (так называемый метод внутреннего парового осаждения — метод ВПО, или, иначе, модифицированное химическое осаждение из пара — метод MCVD — modified chemical vapor deposition) [153].

Стекла, содержащие малые количества групп  $\text{OH}$  или практически совсем свободные от них, можно получать также и методом высокотемпературного гидролиза  $\text{SiCl}_4$  по реакции (1.1). С этой целью процесс получения заготовки стекла проводят в две стадии. Вначале путем проведения процесса (1.1) при более низкой температуре на холодную подложку осаждают тонкодисперсный аморфный оксид кремния. Затем полученную пористую заготовку нагревают в вакууме или в атмосфере сухого газа при температурах 1400—1500 °С. При этом структурная вода удаляется из мелкодисперсных частиц кремнезема, частицы сплавляются, сливаясь друг с другом, образуя сплошной блок стекла (заготовка остекловывается) [200]. Таким способом фирма «Корнинг» (США) получает безгидроксильное особо чистое стекло Corning 7943.

Стекла, полученные синтезом из газовой фазы, содержат очень малое количество примесей металлов ( $\leq 1 \cdot 10^{-4}$  мас. %), но в силу использования в качестве сырьевого материала тетрахлорида кремния содержат относительно большое (несколько сотых массового процента) количество примеси хлора.

---

В литературе [235] принято разбивать все многообразие прозрачных промышленных кварцевых стекол на четыре типа, в зависимости от способа их получения и содержания примесей: I тип — безгидроксильные стекла, наплавленные в вакууме; II тип — газонаплавленные стекла; III тип — особо чистые гид-

роксилсодержащие стекла, полученные высокотемпературным гидролизом  $\text{SiCl}_4$ ; IV тип — особо чистые безгидроксильные стекла.

В табл. 1.1 обобщены данные по промышленным прозрачным кварцевым стеклам, выпускаемым в различных странах.

Таблица 1.1

Типы промышленных кварцевых стекол

Тип стекла	Способ производства	Содержание примесей, масс. %	Марки стекол
I	Плавка крупки кремнезема в вакууме	Сумма примесей металлов — до $1 \cdot 10^{-2}$ , групп OH $< 5 \cdot 10^{-4}$	КИ (СССР); 2020, 2030 (Япония); IR-Vitreosil (Англия); Infrasil (ФРГ); Pursil-259, 453 (Франция); GE-105, 106, 114, 125, 201, 204 (США)
II	Плавка кварцевой крупки в водородно-кислородном пламени	Сумма примесей металлов $\leq 1 \cdot 10^{-2}$ , групп OH $-(1.5-6) \times 10^{-2}$	КУ, КВ (СССР); 1020, 1030, 1060, 1320, 1330 (Япония); OG-Vitreosil, OH-Vitreosil, Vitreosil-0.55, 0.66, 0.67 (Англия); Herasil, Heralux, Optosil, Homosil, Ultrasil (ФРГ); Pursil optique (Франция); Ge-102, 104 (США)
III	Высокотемпературный гидролиз $\text{SiCl}_4$ в водородно-кислородном пламени или в пламени природного газа	Сумма примесей металлов $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ , групп OH $\sim 0.2$ , хлора $-(1-3) \cdot 10^{-2}$	КУ, КСГ (СССР); 4040 (Япония); Spectrosil (Англия); Suprasil (ФРГ); Tetrasil (Франция); Corning 7940, GE-151, Dynasil (США)
IV	1. Окисление $\text{SiCl}_4$ в высокочастотной плазме 2. Двустадийный — напыление заготовки методом высокотемпературного гидролиза $\text{SiCl}_4$ и ее остекловывание в сухой атмосфере	Сумма примесей металлов $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ , групп OH $-0.4 \cdot 10^{-4}$ , хлора — до $6 \cdot 10^{-2}$	КУВИ (СССР); Spectrosil WF (Англия); Suprasil W (ФРГ); Corning 7943 (США)

Такая классификация кварцевых стекол пока еще далека от совершенства. При пользовании ею возникают трудности, связанные с отнесением к тому или иному типу, например, таких стекол, как стекла, наплавленные в среде водорода в электропечах, или стекла, получаемые плавкой кварца в факеле высокочастотной плазмы, и т. п. Однако в большинстве случаев такая классификация удобна — она позволяет ориентироваться во множестве марок промышленных стекол, выпускаемых различными фирмами мира, поэтому она получила широкое распространение в литературе.

## 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ НАПЛАВЛЕНИИ И ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКЕ

### 2.1. Вводные замечания

Из всех существующих стекол кварцевое стекло самое тугоплавкое — для его получения требуются температуры выше  $1700^{\circ}\text{C}$ . При таких температурах кремнезем сравнительно легко реагирует с материалами тигля, нагревателя, футеровки печи, являющимися, как правило, восстановителями по отношению к кремнезему (графит и различные углеграфитовые материалы, молибден, вольфрам), и с компонентами газовой среды (водород, пары воды и т. п.). В процессе плавки систем акремнезем—огнеупор—нагреватель—футеровка печи—газовая среда находится в условиях значительного градиента температур, создающего благоприятные условия для многочисленных транспортных процессов [151] — процессов переноса через газовую фазу исходных веществ и продуктов их взаимодействия из одной части системы в другую. Часть кремнезема при этом улетучивается, оседая в виде различного по химическому составу конденсата в холодных зонах системы. Газообразные продукты взаимодействия кремнезема с материалами тигля и нагревателя ( $\text{SiO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  и т. п.), образуясь в горячих частях системы, могут конденсироваться на более холодной поверхности крупки кремнезема и затем частично наследоваться стеклом, влияя тем самым на его свойства. При температурах плавки примеси, имеющиеся в исходном кремнеземе, могут также вступать в химические реакции, улетучиваться, переходить в другое структурное состояние — все эти процессы в конечном итоге оказывают влияние на свойства стекла. И, наконец, разнообразные примеси и дефекты кремнекислородной сетки, образовавшиеся в расплаве при высокой температуре, при снижении температуры могут вступать во взаимодействие друг с другом, что также отражается на свойствах стекла. Ниже мы кратко рассмотрим наиболее важные реакции, происходящие при наплавлении кварцевого стекла разными способами. Но пре-



жде поясним применяемые способы записи различных химических реакций.

В том случае, когда рассматриваются реакции между индивидуальными химическими веществами, мы будем использовать традиционную запись. Однако в конденсированном кремнеземе могут происходить химические реакции между различными примесями и дефектами кремнекислородной сетки. Эти примеси и дефекты не представляют собой индивидуальных химических веществ,

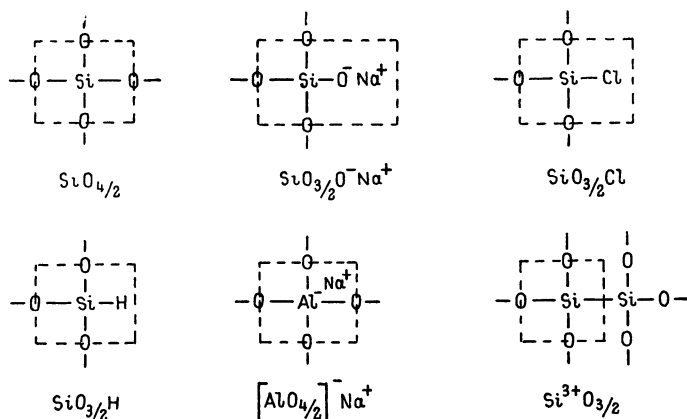
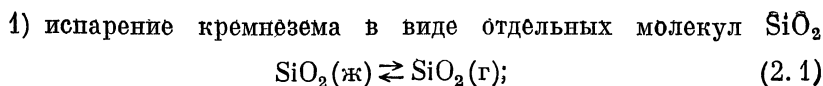


Рис. 2.1. Условные изображения и форма записи некоторых видов структурных групп в стеклообразном кремнеземе.

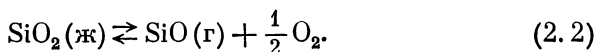
и традиционная запись химических реакций с их участием сильно затруднена. Для записи таких реакций обычно пользуются специальной символикой [105]: мысленно выделяется центральный атом структурной группы (например, атом кремния) и окружающие его в первой координационной сфере другие атомы, например атомы кислорода. Вокруг каждого атома кремния расположено четыре атома кислорода, каждый из которых в свою очередь связан с двумя атомами кремния, т. е. мысленно выделенному нами атому кремния «принадлежит» только по половине каждого атома кислорода. Такой структурный узел записывается в виде  $\text{SiO}_{4/2}$ . Структурный узел, связанный через немостиковый атом кислорода с примесным ионом  $\text{R}^+$ , записывается в виде  $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-\text{R}^+$  и т. п. На рис. 2.1 в качестве примера схематически изображены некоторые структурные группы и их символическая запись, которой мы будем пользоваться в дальнейшем.

## 2.2. Летучесть кремнезема при высоких температурах

При производстве кварцевого стекла и при его обработке на кварцевых горелках наблюдается интенсивное улетучивание кремнезема, составляющее 10—20 % от исходной массы. В основе процесса улетучивания лежат два механизма:



2) реакция термической диссоциации



Детальный термодинамический анализ процесса испарения кремнезема дан в работе Шикка [304].

Количественно тот или иной процесс может быть охарактеризован величиной стандартного изобарно-изотермического потенциала Гиббса  $\Delta G_T^0$ . По данным [132], в области 2000 К величина  $\Delta G_T^0$  для процессов (2.1) и (2.2) составляет соответственно:

$$\Delta G_T^{0'} = 560\,000 - 167T \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta G_T^{0''} = 723\,000 - 226T \text{ Дж/моль}.$$

Зная величину  $\Delta G_T^0$ , легко рассчитать константу равновесия при заданной температуре  $T$ :

$$K_T = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right). \quad (2.3)$$

Константа равновесия определяется через парциальные давления паров соответствующих компонентов.

Для процесса (2.1)

$$K' = p_{\text{SiO}_2}, \quad (2.4)$$

для процесса (2.2)

$$K'' = p_{\text{SiO}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}. \quad (2.5)$$

Учитывая, что при термической диссоциации кремнезема  $p_{\text{O}_2} = 1/2 p_{\text{SiO}_2}$ ,

$$K'' = 0.7 p_{\text{SiO}_2}^{3/2}. \quad (2.6)$$

Следовательно, зная  $\Delta G_T^0$  для соответствующего процесса, легко рассчитать парциальные давления паров соответствующих компонентов над кремнеземом. Рассчитанные таким образом температурные зависимости парциальных давлений паров  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}$  показывают, что в нейтральных условиях (при отсутствии восстановителя или окислителя) парциальное давление паров  $\text{SiO}$  по реакции (2.2) на 1.5—2 порядка выше равновесного давления паров  $\text{SiO}_2$  по процессу (2.1). С повышением температуры давление возрастает и при достижении некоторой температуры — температуры кипения кремнезема — суммарное парциальное давление паров над кремнеземом становится равным атмосферному давлению. Согласно расчетам, приведенным Шикком [304], температура кипения кремнезема в нейтральных условиях составляет 3070 К. При этой температуре равновесный состав пара над кремнеземом выглядит следующим образом:  $p_{\text{SiO}} = 0.62$  атм,  $p_{\text{O}_2} =$

$= 0.26$  атм,  $p_{\text{O}} = 0.074$  атм,  $p_{\text{SiO}_2} = 0.058$  атм, т. е. вклад процесса испарения в виде молекул  $\text{SiO}_2$  в общее давление относительно невелик (около 6 %) и равновесное давление определяется в основном реакцией диссоциации (2.2).

При нагревании кремнезема в атмосфере, содержащей кислород, реакция диссоциации смещается влево и равновесное давление  $\text{SiO}$  снижается. Процесс испарения по (2.4) не зависит от окислительно-восстановительных условий, поэтому при нагревании кремнезема в атмосфере воздуха в области 2000 К равновесное давление паров  $\text{SiO}_2$  будет несколько выше давления  $\text{SiO}$ .

При нагревании кремнезема в присутствии восстановителя (C, Si, SiC,  $\text{H}_2$ , Mo и т. п.) последний будет связывать кислород, образующийся при диссоциации кремнезема, в результате чего реакция (2.2) будет смещаться вправо и давление паров  $\text{SiO}$  должно сильно возрасть. Поэтому в восстановительных условиях резко увеличивается улетучивание кремнезема в виде  $\text{SiO}$ , что необходимо учитывать в соответствующих технологических процессах.

### 2.3. Взаимодействие кремнезема с графитом

Первой стадией взаимодействия кремнезема с восстановителем является реакция термической диссоциации (2.2). Образующийся кислород взаимодействует с восстановителем. В случае графита суммарная реакция записывается в виде



Стандартный термодинамический потенциал Гиббса  $\Delta G_T^0$ , рассчитанный на основе данных [132] для реакции (2.7), имеет вид

$$\Delta G_T^0 = 638\,000 - 327T \text{ Дж/моль}, \quad (2.8)$$

а рассчитанное равновесное давление паров  $\text{SiO}$  в зависимости от температуры описывается следующим выражением:

$$\lg p_{\text{SiO}} = 8.6 - \frac{16\,700}{T} \text{ атм}. \quad (2.9)$$

Равновесное давление  $\text{SiO}$  по этой реакции велико и при температуре плавки  $\sim 2000$  К превышает атмосферное давление. Реакция (2.7) ответственна за интенсивное улетучивание кремнезема в присутствии графита.

В связи с тем что первой стадией взаимодействия кремнезема с графитом является реакция термической диссоциации кремнезема (2.2), а образовавшийся кислород реагирует с графитом, суммарная реакция (2.7) идет через газовую фазу без непосредственного контакта реагирующих веществ — кремнезема и графита.

Направление протекания химической реакции определяется величиной изобарного потенциала Гиббса. Для реакции (2.7) можно записать

$$\begin{aligned}\Delta G_T &= \Delta G_T^0 + RT \ln(p_{\text{SiO}} p_{\text{CO}}) = \Delta G_T^0 + RT \ln(p_{\text{SiO}})^2 = \\ &= -RT \ln(p_{\text{SiO}}^0)^2 + RT \ln(p_{\text{SiO}})^2,\end{aligned}\quad (2.10)$$

где  $p_{\text{SiO}}^0$  — равновесное давление SiO;  $p_{\text{SiO}}$  — реальное давление SiO в системе. Из (2.10) следует, что  $\Delta G_T < 0$  при  $p_{\text{SiO}} < p_{\text{SiO}}^0$ .

В реальных условиях вакуумной плавки кварцевого стекла в печах с графитовой оснасткой давление в печи поддерживается на уровне  $10^3$ — $10^2$  Па, т. е. существенно ниже равновесного. Таким образом, при вакуумной плавке реакция (2.7) полностью смещена вправо — в сторону образования газообразных продуктов — и только кинетическая заторможенность реакции и ограниченное время плавки не дают реакции протекать до конца, до полного исчезновения одного из продуктов — графита или кремнезема.

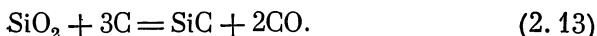
Реакция (2.7) ответственна за транспорт кремния в системе, так как SiO легко переносится через газовую фазу; взаимодействуя с графитом, с кремнеземом или конденсируясь в холодных частях системы. Взаимодействие с графитом происходит по следующей схеме [41]:



Образовавшийся кремний также может взаимодействовать с графитом:

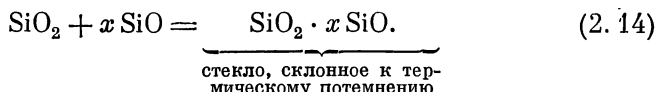


Суммируя (2.7) и (2.12), результирующую реакцию взаимодействия кремнезема с графитом можно записать в виде



В условиях работы вакуумных кварцеплавильных печей графит по реакции (2.13) постепенно перерождается в карбид кремния, что резко сокращает срок службы нагревателей, тиглей, экранов и прочих графитовых деталей.

Реагируя с крупкой кремнезема при температурах выше  $1600^\circ\text{C}$ , монооксид кремния способствует наплавлению стекла, склонного к термическому потемнению [73, 91]. Эту реакцию условно можно записать в виде



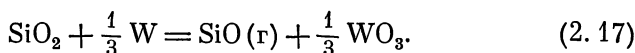
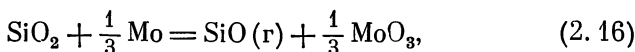
Попадая в холодные части вакуумной системы, монооксид кремния диспропорционирует на кремний и кремнезем [41]:



Образующийся конденсат представляет собой рыхлый порошок желто-коричневого цвета, состоящий из мелкодисперсной смеси Si и SiO<sub>2</sub>. Он имеет малую кажущуюся плотность, поэтому при проникновении газообразного SiO в вакуумную систему конденсат быстро заполняет все свободное пространство, создавая значительное газодинамическое сопротивление на пути газа, удаляемого из печи. Следствием этого является ухудшение вакуума в печи во время плавки. Таким образом, образующийся при взаимодействии графита с кремнеземом в процессе плавки газообразный SiO оказывает существенное влияние как на технологический процесс, так и на свойства наплавляемого кварцевого стекла.

#### 2.4. Взаимодействие кремнезема с молибденом и вольфрамом

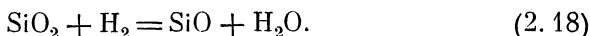
При плавке в вакуумных электропечах или в электропечах в атмосфере защитного газа (H<sub>2</sub>, He, Ar и их смеси) в качестве материала тигля может быть использован металлический молибден, а в качестве материала нагревателя — вольфрам. В области высоких температур кремнезем вступает во взаимодействие с этими металлами, причем с молибденом он реагирует более интенсивно, чем с вольфрамом [166]. Первой стадией взаимодействия кремнезема с рассматриваемыми металлами является реакция термической диссоциации (2.2). Кислород, образующийся в результате этой реакции, окисляет металлы до летучих соединений MoO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub> [162]. Суммарные реакции взаимодействия кремнезема с молибденом и вольфрамом имеют вид



Реакции (2.16) и (2.17) протекают через газовую фазу, поэтому «износ» молибденового тигля наибольший в непосредственной близости над поверхностью расплава. При контакте расплава кремнезема с металлом реакция протекает значительно медленнее. MoO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub> — легколетучие соединения (для MoO<sub>3</sub>  $T_{\text{пл}} \approx 800^\circ \text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} \approx 1200^\circ \text{C}$ ; для WO<sub>3</sub>  $T_{\text{пл}} \approx 1200^\circ \text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} \approx 1400^\circ \text{C}$ ), которые обеспечивают перенос молибдена и вольфрама через газовую фазу [151]. Попадая в крупку плавящегося кремнезема, они загрязняют плавящееся стекло примесями молибдена и вольфрама. Восстанавливаясь в стекле, эти примеси образуют включения металлических частиц размером до 5 мкм [29], ухудшающие спектральные и прочностные характеристики стекла.

## 2.5. Взаимодействие кремнезема с водородом

При плавке кварцевого стекла и крупки кремнезема в газопламенных печах, при наплавлении его в электропечах в водородсодержащей среде, а также при получении стекла методом высокотемпературного гидролиза летучих соединений кремния имеет место реакция взаимодействия кремнезема с водородом:



На основании данных [132] температурная зависимость стандартного изобарного потенциала в области 2000 К имеет вид

$$\Delta G_T^0 = 504\,000 - 182T \text{ Дж/моль}. \quad (2.19)$$

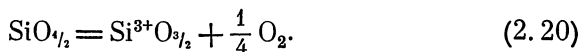
Это выражение свидетельствует о том, что реакция (2.18) эндотермическая и при повышении температуры быстро смещается вправо, в сторону восстановления кремнезема.

Реакция (2.18) является основной причиной улетучивания кремнезема при плавке в газопламенных печах и при обработке изделий из стекла на кварцевдувной горелке. Образующиеся при этом пары SiO в потоке горячих газов взаимодействуют с кислородом воздуха или парами воды, окисляются до SiO<sub>2</sub>, который конденсируется в виде мельчайших частиц, уносимых горячим газовым потоком. Когда этот поток омывает более холодные части системы, частицы аморфного SiO<sub>2</sub> под действием термофоретических сил [344] осаждаются на них в виде белого налета.

## 2.6. Влияние условий плавки и тепловой обработки на содержание примесей и дефектов и их структурное состояние в стеклообразном кремнеземе

Реакции термической диссоциации и восстановления кремнезема (2.2), (2.7), (2.13), (2.16), (2.17) и (2.18) представляют собой сложные, многостадийные процессы, в которых принимают участие различные структурные образования, являющиеся промежуточными продуктами первых стадий восстановления кремнезема. При охлаждении расплава они замораживаются и присутствуют в стекле в виде дефектов сетки, которые можно записать в виде частично восстановленных кремнекислородных структурных групп типа Si<sup>3+</sup>O<sub>3/2</sub>, Si<sup>2+</sup>O<sub>3/2</sub> и т. п. Такая формальная запись не претендует на отражение реальной структуры образующихся дефектов, а подчеркивает лишь, что, во-первых, по степени восстановления эти группы могут отличаться друг от друга и, во-вторых, эти дефекты играют роль восстановителя, распределенного в кремнекислородной сетке.

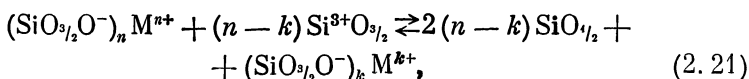
Начальную стадию термической диссоциации кремнезема (2. 2) можно условно записать в виде



Эта реакция протекает при нагревании аморфного кремнезема в вакууме при температурах выше 1200 °C [204], а также при наплавлении кварцевого стекла в нейтральных условиях. При плавке в восстановительных условиях концентрация частично восстановленных структурных групп в кремнекислородной сетке резко возрастает, а при более жестких восстановительных условиях, например при растворении SiO в SiO<sub>2</sub>, может происходить образование более глубоко восстановленных кремнекислородных структурных групп типа Si<sup>2+</sup>O<sub>1/2</sub>. При этом общее содержание кислорода становится меньше стехиометрического, а химическую формулу такого стекла можно записать в виде SiO<sub>2-x</sub>. Чем больше структурных групп Si<sup>3+</sup>O<sub>3/2</sub>, Si<sup>2+</sup>O<sub>1/2</sub> и т. п. содержится в стекле (т. е. чем больше оно восстановлено), тем больше величина *x*. В связи с тем что дефицит кислорода в стекле характеризует степень его восстановления и так или иначе проявляется на некоторых свойствах стекла (спектральных, реологических, кристаллизационных), в литературе делались попытки оценить дефицит кислорода. В [215] по интенсивности полосы поглощения в области 245 нм дефицит кислорода был оценен ~0.1·10<sup>-4</sup> ат.%, в [172] по количеству выделившегося водорода за счет реакции взаимодействия частично восстановленных кремнекислородных структурных групп с группами OH — от 1.5 до 5·10<sup>-3</sup> мол.%. В [38] методом объемного титрования растворенного в HF порошка стекла обнаружен максимальный дефицит кислорода в сильно восстановленных стеклах, равный 0.01—0.02 ат.%. Не вдаваясь в обсуждение корректности используемых методов, следует подчеркнуть, что все они дают значение дефицита кислорода, по порядку величины соизмеримое с концентрацией примесей в промышленных кварцевых стеклах. Частично восстановленные кремнекислородные структурные группы Si<sup>3+</sup>O<sub>3/2</sub>, Si<sup>2+</sup>O<sub>1/2</sub> и т. п., обуславливающие дефицит кислорода в стекле, играют роль восстановителя, способного вступать в химическое взаимодействие с другими примесями, изменяя их структурное состояние.

Известно, что не насыщенные кислородом соединения кремния, в частности SiO, термодинамически устойчивы лишь в области высоких (> 1400 °C) температур [41, 182], в области низких температур они неустойчивы и стремятся окислиться либо за счет восстановления других оксидов, либо за счет реакции диспропорционирования на SiO<sub>2</sub> и Si. По-видимому, аналогичными свойствами обладают не насыщенные кислородом структурные группы типа Si<sup>3+</sup>O<sub>3/2</sub>, Si<sup>2+</sup>O<sub>1/2</sub> и т. п., которые должны быть устойчивыми в области высоких температур — температур плавки (≥ 1800 °C) и нестабильными в области низких температур — температур размягчения и отжига (≤ 1300 °C). В расплаве между не насыщен-

ными кислородом структурными группами и примесями устанавливается химическое равновесие, которое условно можно записать в виде



где  $n > k$ ; при  $k=0$  примеси восстанавливаются до металла. В результате быстрого охлаждения расплава в нем замораживается высокотемпературное равновесие. При тепловой обработке стекла в области температур размягчения и отжига из-за нестабильности групп  $\text{Si}^{3+}\text{O}_{3/2}$  равновесие смещается вправо, в сторону частичного или полного восстановления примесей.

Разрушение структурных групп типа  $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^- \text{Na}^+$  после тепловой обработки электронаплавленного стекла восстановительного синтеза в области температур отжига (в результате восстановления  $\text{Na}^+$  до  $\text{Na}$  по реакции (2.21)) можно наблюдать по изменению интенсивности сигнала ЭПР от  $D_{\text{II}}$ -центра в образцах стекла, облученных и измеренных при 77 К [8]. В случае примеси меди смещение реакции (2.21) вправо и восстановление  $\text{Cu}^+$  до  $\text{Cu}$  приводят к возникновению розовой окраски стекла, обусловленной коллоидными частицами меди [73].

Помимо рассмотренных реакций, в области высоких температур протекают и другие процессы, сопровождающиеся изменением состава и концентрации примесей. Одни примеси, например примеси щелочных металлов, содержащиеся в исходном сырьевом материале, могут улетучиваться из расплава, другие, например примеси структурной воды, водорода, хлора, приобретаются в процессе синтеза.

Природные и синтетические виды кварца всегда содержат определенное количество металлических примесей, которые либо структурно встраиваются в кремнекислородную сетку, либо входят в состав твердых или газовой-жидких включений. При высоких температурах примеси заметно улетучиваются из расплава, в результате чего наплавленное стекло содержит обычно меньше примесей металлов, чем исходный кварц. Среди различных металлических примесей наибольшей летучестью отличаются примеси щелочных металлов — в наплавленном стекле их обычно в несколько раз меньше, чем в исходном кварце. Особенно сильно щелочные примеси улетучиваются при плавке в восстановительных условиях [85]. Примеси щелочных оксидов восстанавливаются значительно легче кремнезема, поэтому в присутствии восстановителя они восстанавливаются до металла и, не будучи уже химически связанными с кремнекислородной сеткой, легко улетучиваются. Примеси алюминия, связывающие щелочные примеси в комплексы  $[\text{AlO}_{3/2}]^- \text{R}^+$ , изоморфно замещающие структурные группы  $\text{SiO}_{1/2}$  в кремнекислородной сетке, заметно снижают улетучивание щелочных примесей из расплава [260]. Примеси алю-



миния значительно менее летучи, и их концентрация в стекле мало отличается от концентрации в исходном сырьевом материале. Из-за существенно более высокой летучести примесей щелочных металлов их концентрация\* в стекле, наплавленном из кварца, обычно в 2—4 раза ниже концентрации примесей алюминия.

Существует три причины появления гидроксильных групп в кварцевом стекле: 1) они наследуются из сырьевых материалов; 2) они образуются при взаимодействии кремнезема с парами воды в процессе плавки; 3) они образуются при взаимодействии водорода с кремнеземом.

В исходном сырьевом материале — кварце — всегда содержится некоторое количество структурной воды [167, 248], которая удаляется при температурах выше 1400 °C [186]. С наличием структурной воды связывается способность кварца растрескиваться при тепловой обработке [28]. Эта структурная вода может в той или иной степени наследоваться стеклом [323]. Медленное прогревание крупки в вакууме способствует практически полному удалению структурной воды и других растворенных газов из крупки и получению безгидроксильного кварцевого стекла.

Взаимодействие плавящейся крупки с парами воды происходит на поверхности кремнезема, и образующиеся группы ОН диффундируют в глубь стекла. Реакцию взаимодействия кремнезема с водой условно можно записать в следующем виде:



Реакция протекает на поверхности, поэтому при прочих равных условиях концентрация структурной воды в стекле увеличивается с повышением удельной поверхности исходной крупки кремнезема (с уменьшением ее размеров [12, 323]). При плавке кварцевого стекла в электропечах в атмосфере влажного водорода реак-

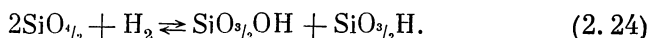
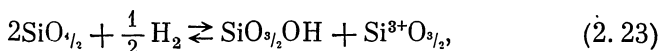
---

\* Концентрация примесей может быть выражена в различных единицах: в массовых (весовых) процентах —  $C_w$ , в молярных процентах —  $C_n$ , в молярных долях —  $C_N$ , в количестве молей вещества в 1 л (1000 см<sup>3</sup>) —  $C_m$ , количеством частиц (атомов, ионов, молекул) в 1 см<sup>3</sup> —  $C_{m'}$ , количеством частиц на миллион (ч. н. м.) —  $C_{n'}$ , количеством массовых частей на миллион —  $C_{w'}$ . Для веществ, присутствующих в примесных количествах (менее нескольких десятых молярного процента), величины концентраций, выраженные в различных единицах, пропорциональны друг другу. Учитывая, что плотность стеклообразного кремнезема  $\rho = 2200$  кг/м<sup>3</sup> слабо зависит от примесей, а молекулярная масса кремнезема  $M_{\text{SiO}_2} = 60$ , соотношение между величинами концентраций примесей в кварцевом стекле, выраженных в разных единицах, можно записать в виде  $C_n (\text{мол.}\%) = C_w (\text{мас.}\%) \frac{60}{M} = 100 C_N = 10^4 C_{n'} = 2.72 C_m (\text{моль/л})$ ,  $C_{m'} (\text{частиц/см}^3) = \frac{C_m (\text{моль/л}) \cdot 6 \cdot 10^{23}}{1000} = 6 \cdot 10^{20} C_m = 2.2 \cdot 10^{20} C_n (\text{мол.}\%) = \frac{132}{M} \cdot 10^{20} C_w$  ( $M$  — молекулярная масса примесного компонента).

ция (2. 22) протекает в момент спекания и сплавления частиц кремнезема, когда спекшийся пористый блок плавящегося кремнезема обладает сильно развитой поверхностью. После завершения этого процесса и получения сплошной стекломассы дополнительная продолжительная обработка расплава в парах  $H_2O$  уже не приводит к сколько-нибудь существенному изменению концентрации ОН-групп, образовавшихся по реакции (2. 22). Количество этих групп пропорционально величине остаточного давления паров воды во время плавки [323]. При плавке стекла газопламенным методом взаимодействие паров воды с кремнеземом протекает непосредственно на поверхности расплава. Диффузия воды внутрь расплава и медленные движения стекломассы, связанные с ее растеканием, приводят к специфическим неоднородностям распределения концентрации ОН-групп по наплавленному блоку стекла [66].

Реакция (2. 22) обратима: тепловая обработка расплава в сухой среде приводит к смещению реакции влево, в сторону образования безводного стекла, скорость термического удаления из стекла групп ОН, образовавшихся по реакции (2.22), лимитируется низкими значениями коэффициентов диффузии воды в стеклообразном кремнеземе [297], поэтому при термообработке стекла, содержащего группы ОН, в вакууме или сухой атмосфере этот процесс протекает чрезвычайно медленно. Физическое растворение воды в стеклообразном кремнеземе происходит лишь при низких температурах ( $< 600^\circ C$ ) и высоких давлениях [23].

Водород взаимодействует с кремнеземом с образованием, с одной стороны, гидроксильных групп, с другой — частично восстановленных структурных групп  $Si^3+O_{3/2}$  [172] и структурных групп  $SiO_{3/2}H$ , содержащих связи  $Si-H$  [313, 322, 324]. Реакции кремнезема с водородом можно записать в виде



Группы  $SiO_{3/2}H$  по реакции (2. 24) образуются при высоких температурах ( $\sim 1800^\circ C$ ) в процессе плавки стекла в атмосфере водорода [324]. Термообработка кварцевого стекла в атмосфере водорода в области существенно более низких температур (в области температур отжига) приводит лишь к образованию групп  $Si^3+O_{3/2}$  (по реакции (2. 23)), группы  $SiO_{3/2}H$  при этом практически не образуются [172, 314]. Реакция (2. 24) может протекать и при комнатной температуре при  $\gamma$ -облучении кварцевого стекла, содержащего физически растворенный водород [205, 313] (см. главу 5). Протекание реакций (2. 23) и (2. 24) сопровождается образованием эквивалентного количества групп  $SiO_{3/2}OH$  (являющихся окислителем) и групп  $Si^3+O_{3/2}$  и (или)  $SiO_{3/2}H$  (являющихся восстановителем).

При плавке кварцевой крупки в электропечах в атмосфере водорода основное количество гидроксильных групп образуется

в момент формирования пористого спекающегося блока с сильно развитой поверхностью. После образования расплава интенсивность реакций резко снижается, так как их скорость будет определяться скоростью диффузии водорода в толщу расплава. При выдержке расплава кремнезема в атмосфере водорода в области высоких температур ( $\sim 1950^\circ\text{C}$ ) одновременно с реакциями образования групп ОН (2. 23) и (2. 24) с заметной скоростью протекает процесс улетучивания кремнезема по реакции (2. 18), в результате поверхностный слой расплава испаряется быстрее, чем в нем устанавливается равновесие по реакциям (2. 23) и (2. 24). Таким образом, концентрация групп ОН в стеклах, наплавленных из крушки кремнезема, в среде водорода оказывается меньше равновесной [324].

Реакции кремнезема с водородом (2. 23) и (2. 24) эндотермические, поэтому они смещаются вправо при повышении температуры. Следовательно, повышение температуры при взаимодействии кремнезема с водородом способствует повышению концентрации структурной воды в стекле, образующейся по реакциям (2. 23) и (2. 24). Взаимодействие кремнезема с водородом в процессе плавки протекает в области температур  $\sim 1700^\circ\text{C}$  и выше. В результате реакций (2. 23) и (2. 24) образуется некоторое количество структурной воды в расплаве. При охлаждении расплава реакции (2. 23) и (2. 24) смещаются влево, в сторону разрушения групп ОН и образования молекулярного водорода. Скорость разрушения групп ОН при этом лимитируется скоростью диффузионного удаления водорода из стекла [172, 324]. Так как коэффициенты диффузии водорода в стеклообразном кремнеземе на несколько порядков выше коэффициентов диффузии воды [297], разрушение гидроксильных групп, образованных по реакциям с водородом (2. 23) и (2. 24), при тепловой обработке протекает намного легче, чем групп ОН, образованных по реакции с парами воды (2. 22). Поэтому группы ОН, образованные по реакции с водородом, являются термически неустойчивыми и легко разрушаются при термообработке. Если термообработка происходит в атмосфере, свободной от водорода (воздух, вакуум и т. д.), то водород, необратимо удаляясь из стекла, смещает реакцию влево и она протекает практически до конца — до полного исчезновения групп ОН или структурных групп-восстановителей  $\text{Si}^3+\text{O}_{3/2}$  и  $\text{SiO}_{3/2}\text{H}$ . Если концентрация групп ОН выше суммарной концентрации  $\text{Si}^3+\text{O}_{3/2}$  и  $\text{SiO}_{3/2}\text{H}$ , то реакция разрушения гидроксильных групп прекращается при уменьшении до нуля концентрации структурных групп-восстановителей. В этом случае в стекле останутся группы ОН, образованные по реакции кремнезема с парами воды или унаследованные из сырьевого материала.

Сдвиг реакций (2. 23) и (2. 24) влево при охлаждении расплава приводит к его пересыщению растворенным водородом, который может выделяться на дефектах стекломассы с образованием пузырей. Это обстоятельство является главной причиной образования пузырей в паросинтетических и газонаплавленных стеклах [172],

а также в стеклах, полученных наплавлением кварца в атмосфере водорода [323].

Образование групп ОН по реакциям (2.23) и (2.24) происходит при плавке кремнезема в атмосфере водорода в промышленных [20] и лабораторных печах [323], а также при тепловой обработке стекла в атмосфере водорода в области температур выше 1000 °C [172]. При наплавлении кварцевого стекла в факеле водородно-кислородного пламени (газонаплавленные, паросинтетические стекла) структурная вода образуется преимущественно по реакции (2.22), в результате чего газонаплавленные стекла содержат 0.1—0.2 мол. %, а паросинтетические около 0.5 мол. % групп ОН. Относительное количество структурной воды, образованное по реакциям с водородом (2.23) и (2.24), в этих стеклах мало. Если общий состав газонаплавленного стекла выразить формулой  $\text{SiO}_{2-x-y} \cdot y\text{OH}$ , то величина  $x$ , характеризующая степени нестехиометричности, по данным [172], колеблется в пределах  $3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ , что в пересчете на концентрацию структурных групп  $\text{Si}^3+\text{O}_{3/2}$  и равную ей концентрацию групп ОН, образованных по реакции (2.23), составляет  $(1.5-5) \cdot 10^{-3}$  мол. %. Это на два порядка ниже концентрации групп ОН, образованных по реакции (2.22).

Таким образом, водород в кварцевом стекле может находиться по крайней мере в трех состояниях:

1) физически растворенный в стекле; такой водород полностью удаляется из стекла термообработкой при 450 °C [324], без разрушения групп Si—ОН;

2) в виде групп Si—Н и метастабильных групп Si—ОН (групп, образованных по реакциям (2.23) и (2.24)); такой водород удаляется из стекла термообработкой при  $\geq 1000$  °C.

3) в виде групп Si—ОН, образованных по реакции (2.22); такой водород практически не удаляется из стекла.

При высокотемпературном гидролизе или окислении тетрахлорида кремния в процессе наплавления паросинтетических стекол реакции гидролиза и окисления могут не успевать протекать до конца, в результате чего в паросинтетических стеклах может присутствовать некоторое количество примесей хлора в виде структурных групп  $\text{SiO}_{3/2}\text{Cl}$ .

Стекла, полученные разными способами, помимо примесей металлов, содержат примеси растворенных газов, химический состав и концентрация которых определяется условиями синтеза стекла [118]. В условиях пересыщения и при наличии в стекломассе всевозможных дефектов (твердых включений, микроскопических полостей и т. п.) растворенные газы могут выделяться внутри стекломассы с образованием растущих во времени пузырей (теория роста пузырей в расплаве кремнезема рассмотрена в [285]). Из-за высокой вязкости стекломассы скорость движения в ней пузырей ничтожно мала, поэтому даже длительная выдержка расплава кремнезема в области высоких температур практически не приводит к его осветлению [159]. Химический состав газов

в пузырьках зависит от химического состава газов, растворенных в стекле. Масс-спектрометрический и газово-хроматографический анализы газов в пузырьках различных кварцевых стекол приведены в [67, 81]. Эти данные показывают, что в вакуумных стеклах восстановительного синтеза растворены в основном CO и N<sub>2</sub>, в стеклах нейтрального синтеза, кроме CO и N<sub>2</sub>, может содержаться CO<sub>2</sub>. Газонаплавленные стекла содержат растворенные CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub> [300]. В плазменных стеклах, наплавленных в кислородсодержащей плазме, присутствуют кислород и окислы азота. В стеклах, полученных на основе SiCl<sub>4</sub>, могут содержаться растворенные HCl и Cl<sub>2</sub>.

## 2.7. Общие закономерности структурной релаксации в стеклах

Для описания изменений свойств охлаждаемых стеклообразующих веществ при переходе расплавов в стеклообразное состояние необходимо учитывать еще один вид структурно-химических равновесий, лежащих в основе явлений, называемых обычно структурной релаксацией. Реальность таких равновесий подтверждается многочисленными косвенными данными, хотя в большинстве случаев их конкретный характер (безусловно различный для разных расплавов) обсуждать еще преждевременно.

Количественную теорию, описывающую связанные со структурной релаксацией изменения свойств стеклообразующих веществ часто называют релаксационной (или кинетической) теорией стеклования. Ее современный вариант наиболее подробно на русском языке изложен в обзорах [96, 97], где могут быть найдены ссылки на оригинальную литературу.

Сущность теории сводится к следующему. Будем под термином «структура конденсированного вещества» понимать характеристику всех особенностей взаимного расположения составляющих вещество частиц. В кристалле условие существования дальнего порядка создает высокую устойчивость структуры к воздействию изменения внешних параметров — температуры и давления. В результате структурные изменения типа модификационных переходов имеют место лишь в узких интервалах температурных или барических изменений. Зато в этих интервалах изменения структуры оказываются весьма значительными. Структура аморфных веществ гораздо менее консервативна и в принципе обязательно должна как-то изменяться при любом изменении интенсивности тепловых колебаний или величины внешнего давления (анализ этого явления на базе химического подхода к стеклообразующим расплавам изложен, например, в [152]). Эти общие соображения подтверждаются и многочисленными экспериментами (примеры приведены в [96]). В частности, об изменении с температурой структуры расплава кремнезема свидетельствуют данные работ [129, 220, 271].

Очевидно, что любое изменение взаимного расположения частиц жидкости должно быть результатом разрыва или переключения химических связей. Для каждого вида связи можно записать

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{U}{RT}\right), \quad (2.25)$$

где  $\tau$  — среднее время между двумя актами разрыва или переключения соответствующей связи, способными привести к изменению структуры;  $\tau_0$  — полупериод тепловых колебаний данной связи;  $U$  — минимальная величина энергии тепловых колебаний, необходимая для разрыва или переключения связи (величина потенциального барьера);  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура. Значения  $U$  для оксидных расплавов близки к значениям потенциальных барьеров, определяющих вязкое течение, т. е. составляют сотни килоджоулей на моль. Соответственно значения  $\tau$  при снижении температуры очень быстро растут. В большинстве случаев  $U$  оказывается функцией структуры и со снижением температуры возрастает, что дополнительно усиливает упомянутый эффект роста  $\tau$ .

Из изложенного следует, что для любого расплава (при достаточно высоких температурах) значения  $\tau$  невелики и запаздывание структурных изменений относительно изменений температуры будет пренебрежимо мало. При охлаждении расплава (в отсутствие кристаллизации) значения  $\tau$  будут быстро нарастать и обязательно наступит момент, когда степень неравновесности структуры начнет быстро увеличиваться. При еще более низких температурах наступит практически полное прекращение структурных перестроек. Структура окажется замороженной. Именно такое, термодинамически неравновесное, но кинетически устойчивое состояние и называется в современной литературе стеклообразным. Явление перехода из жидкого (метастабильного) в стеклообразное состояние называется стеклованием.

Очевидно, что в изобарических условиях любое свойство  $P$  стекла должно зависеть от температуры и от структуры. Поэтому для любых количественных исследований свойств стекол необходимо применение какого-либо метода количественной характеристики структурного состояния вещества. В современной литературе для этой цели очень широко применяется предложенное Тулом [329] понятие структурной температуры  $T_f$ . По Тулу,  $T_f$  — это такая температура, при которой структура исследуемого образца оказалась бы равновесной. Естественно, что для стабильных и метастабильных состояний соблюдается условие  $T_f = T$ . Для вещества в стеклообразном состоянии  $T_f = \text{const.}$  В соответствии с изложенным можно записать  $dP = (\partial P / \partial T)_T dT + (\partial P / \partial T_f)_T dT_f$ , откуда

$$\frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T_f}\right)_T \frac{dT_f}{dT}. \quad (2.26)$$

Отсюда следует, что в общем случае температурный коэффициент  $\alpha \equiv dP/dT$  любого свойства стеклообразующего вещества складывается из двух слагаемых — температурного коэффициента свойств стекла  $\alpha_g \equiv (\partial P/\partial T)_{T_f}$  (его также называют «мгновенным» — он характеризует мгновенную реакцию свойства на изменение температуры вещества) и некоторой величины, пропорциональной так называемому структурному температурному коэффициенту свойства  $\alpha_s \equiv (\partial P/\partial T_f)_T$ . Поскольку, как уже отмечалось, в жидкости  $T_f = T$  и, следовательно,  $dT_f = dT$ , то для жидкого состояния  $\alpha_l = \alpha_g + \alpha_s$ , где  $\alpha_l$  — температурный коэффициент свойства жидкости.

Для большинства свойств большинства стекол  $\alpha_g$  и  $\alpha_s$  имеют одинаковые знаки. Для температурных коэффициентов длины

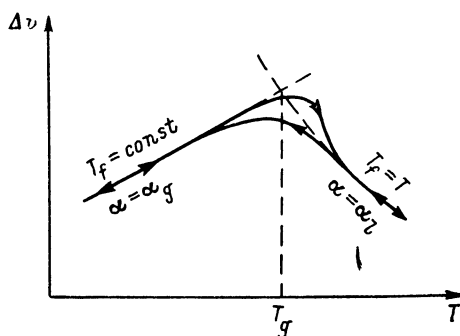


Рис. 2.2. Схема изменения объема кварцевого стекла при равномерном изменении его температуры (пояснения см. в тексте).

и объема (так называемых коэффициентов теплового расширения — КТР) кварцевого стекла (типов I и II) это не так. У этих типов стекла в температурной области, где имеет место стеклование, знак  $\alpha_s$  отрицателен, причем  $|\alpha_s| > |\alpha_g|$  (подробнее см. § 4.1.2). В результате КТР стекла имеет положительный знак, а КТР расплава — отрицательный. На рис. 2.2 изображена схема изменения удельного объема кварцевого стекла при равномерном изменении его температуры в условиях равенства скоростей охлаждения и нагревания.

Закономерности изменения во времени свойств в интервале стеклования наиболее четко выявляются в процессе изотермической выдержки после возможно более резкого изменения температуры (так называемого температурного скачка). В главе 4 на рис. 4.21 приведен пример такого эксперимента.

Известно, что в условиях, когда величина  $\tau$ , характеризующая подвижность тех частиц вещества, перестройка взаимного расположения которых определяет приближение вещества к равновесному состоянию, не зависит от времени, скорость приближения вещества к равновесию должна быть пропорциональна степени

его неравновесности. Если принять [276, 329] за меру неравновесности разность  $T_f - T$ , то изложенное записывается в виде

$$\frac{d(T_f - T)}{dt} = -\frac{1}{\tau}(T_f - T), \quad (2.27)$$

откуда после разделения переменных и интегрирования получаем

$$\frac{T_f(t) - T}{T_f(0) - T} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.28)$$

Уравнение (2.27), однако, не позволяет количественно описать эксперименты по стабилизации свойств стекол. Для этого приходится вводить учет еще двух факторов — уже упоминавшейся выше зависимости в уравнении (2.25) величины  $U$  от структуры и соответственно от  $T_f$  (при снижении  $T_f$  величина  $U$  всегда возрастает) и наличия параллельно протекающих нескольких релаксационных процессов. В результате уравнение (2.28) может быть преобразовано в следующее уравнение:

$$\frac{T_f(t) - T}{T_f(0) - T} = \sum_{i=1}^n g_i \exp\left\{-\int_0^t \frac{dt}{\tau_i[T(t), T_f(t)]}\right\} \quad \text{при} \quad \sum_{i=1}^n g_i = 1, \quad (2.29)$$

где  $g_i$  — относительный вклад (весовой коэффициент) каждого из процессов в общее релаксационное изменение данного свойства. В принципе значения  $g_i$  для разных свойств одного и того же стекла могут быть разными. При современной точности исследований структурной релаксации обычно оказывается достаточным ограничиваться суммой из трех слагаемых.

Подобные уравнения легко решаются с помощью ЭВМ (см., например, [101]).

Как впервые было показано в работе [292], вместо уравнения (2.29) успешно может быть применен для расчетов и иной вариант уравнения:

$$\frac{T_f(t) - T}{T_f(0) - T} = \exp\left\{-\left[\int_0^t \frac{dt}{\tau[T(t), T_f(t)]}\right]^b\right\}, \quad (2.30)$$

где  $\tau$  — время, за которое степень неравновесности при заданных  $T$  и  $T_f$  уменьшается в  $e$  раз, а  $b$  — постоянная, обычно лежащая в интервале 0.9–0.6.

Как следует из изложенного выше, любое свойство  $P$  любого стекла является функцией  $T$  и  $T_f$ . Поэтому если на основе предварительных экспериментов для исследуемого стекла установлены значения  $b$ ,  $\tau(T)$  и  $\tau(T_f)$ , то оказывается возможным рассчитать изменения свойств этого стекла для любого заданного температурно-временного режима [95, 101].



### 3. СТРУКТУРА СТЕКЛООБРАЗНОГО КРЕМНЕЗЕМА

#### 3.1. Структура идеализированной сетки стеклообразного кремнезема

В системе кремнезема существует целый ряд кристаллических модификаций, структура которых достаточно хорошо изучена [35, 50, 113, 223]. Для описания структуры идеального кристалла необходимо знать способ расположения атомов в элементарной кристаллической ячейке и симметрию кристалла. Это дает возможность определять координаты каждого атома в кристаллической решетке. Переход от идеального кристалла к стеклу не может быть осуществлен лишь за счет деформации кристаллической решетки: для такого перехода необходимы, кроме того, разрыв части старых и образование новых связей, т. е. необходимо изменение топологии кремнекислородной сетки. При этом нарушается симметрия расположения атомов в пространстве, определяющая дальний порядок в кристаллической решетке, и изменяется статистика колец: если в кристаллических модификациях кремнезема например в кварце или кристобалите, тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , сочетаясь в пространстве, образуют замкнутые шестичленные кольца [223], то в кремнекислородной сетке стеклообразного кремнезема могут присутствовать кольца с различным числом тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и соотношение между этими кольцами может варьировать.

Для описания структуры кремнекислородной сетки необходимо иметь сведения по крайней мере о трех аспектах структуры: о способах расположения атомов в пределах элементарной структурной единицы (ближний порядок), о среднестатистическом взаимном расположении атомов за пределами первой координационной сферы и о статистике колец.

При исследовании структуры кристаллических форм кремнезема было установлено, что основной структурной единицей всех модификаций, кроме стшовита, является тетраэдр  $\text{SiO}_4$  [35, 113, 223]. Параметры тетраэдра  $\text{SiO}_4$  почти не меняются при переходе от одной модификации в другую: длина связи  $\text{Si—O}$  колеблется

в пределах 0.160—0.163 нм, угол связи O—Si—O составляет 109°. Изменяется лишь величина угла Si—O—Si, определяющего взаимное расположение тетраэдров SiO<sub>4</sub>. Сходство ближнего порядка обуславливает малую теплоту перехода одной кристаллической модификации кремнезема в другую [274]. Малая теплота плавления кристобалита (~8 кДж/моль [132]) свидетельствует о том, что при переходе из кристаллического в жидкое состояние при плавлении кристобалита ближний порядок существенно не изменяется. Ближний порядок практически не меняется и при воздействии высоких давлений. Так, например, при сжатии кварца давлением ~6 ГПа наблюдается увеличение его плотности на ~13 %. При этом имеет место некоторое уменьшение размеров элементарной ячейки, уменьшение сечения каналов, идущих вдоль оси *c*, величина угла Si—O—Si уменьшается со ~144 до ~134°, в то время как параметры тетраэдра SiO<sub>4</sub> почти не изменяются [262]. Уменьшение углов Si—O—Si имеет место также при уплотнении стеклообразного кремнезема [308]. О консервативности тетраэдров SiO<sub>4</sub> и лабильности углов Si—O—Si свидетельствуют также результаты расчетов силовых констант валентных колебаний связи Si—O и деформационных колебаний углов связей O—Si—O и Si—O—Si: по данным ИК-спектроскопии  $K_{\text{Si-O}} = 480$  Н/м,  $K_{\text{O-Si-O}} = 35$  Н/м,  $K_{\text{Si-O-Si}} = 5$  Н/м [106].

Что касается характера пространственного расположения частиц в стекле, то наиболее полные сведения такого рода могут быть получены с помощью методов рентгеновского рассеяния под большими (РБУ), средними (PCY) и малыми (PMY) углами [109, 110]. Методом РБУ получают кривые радиального распределения (KPP), на основании которых можно рассчитать средние расстояния между атомами Si и O<sup>I</sup> в первой координационной сфере, Si и O<sup>II</sup> во второй координационной сфере, расстояния Si—Si, O—O, углы O—Si—O и Si—O—Si. Метод PCY очень чувствителен к присутствию в стекле кристаллоподобных упорядоченных микрообластей, к начальным стадиям кристаллизации. Метод PMY чувствителен к различного рода неоднородностям размером от 2 до 100 нм [110].

Из работ, посвященных рентгеноструктурному исследованию стеклообразного кремнезема, наиболее корректной является работа Моцци и Уоррена [275], в которой KPP была получена по усовершенствованной методике. Из KPP были определены средние параметры, характеризующие взаимное расположение частиц в стеклообразном кремнеземе. Расстояние Si—O<sup>I</sup> оказалось равным 0.162 нм, O—O — 0.265 нм, Si—Si — 0.312 нм, Si—O<sup>II</sup> — 0.415 нм, Si—O<sup>III</sup> — 0.640 нм. Полученные данные позволили наиболее точно вычислить среднее значение угла Si—O—Si, оказавшееся равным 144°. В более поздней работе Да Сильва с соавторами [193] было найдено, что среднее значение угла Si—O—Si в стеклообразном кремнеземе равно 152°. Однако, как было показано Немиловым [106], такой результат в работе [193] обусловлен ошибочной обработкой полученных данных и после устранения

ошибки среднее значение угла Si—O—Si также оказалось равным  $144^\circ$ .

Результаты применения дифракционных методов дают лишь усредненную картину взаимного расположения атомов и не позволяют установить тонкие детали структуры. Они практически не обнаруживают различий в структуре стекол, содержащих разное количество примесей, например групп OH [222], не могут дать сведений о характере сочетаний тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в кольцевые структуры с тем или иным числом тетраэдров, о размерах внутренних полостей в сетке стекла, о степени упорядоченности тех или иных участков сетки. Для установления возможного сочленения тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в пространстве необходимо использовать другие методы, в частности методы механического и машинного моделирования.

При механическом моделировании конструируется механическая модель сетки, в которой варьируются различные параметры и вводятся тонкие детали структуры — пространственные кольца тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , локально упорядоченные области — кристаллиты и т. д. Модель конструируется таким образом, чтобы рассчитанная для нее КРР возможно более полно совпадала с экспериментальной. Описание вариантов механических моделей сетки стеклообразного кремнезема содержится в [171, 203].

В последние годы стали развиваться методы так называемого машинного моделирования, т. е. методы определения структуры стекол с помощью ЭВМ. Наибольшее распространение получили два метода — метод Монте-Карло и метод молекулярной динамики (МД).

В методе Монте-Карло [219, 253] машина производит по определенным правилам перебор вариантов взаимного расположения ограниченного числа атомов ( $\sim 1000$ ), составляющих исследуемое вещество, отыскивая такое их расположение, при котором свободная энергия данной группы атомов при заданных внешних условиях оказалась бы минимальной. При использовании метода МД [272, 348] задаются эффективные заряды, закон взаимодействия и координаты тоже небольшого числа частиц и прослеживается траектория их теплового движения. В результате частицы модели после значительного числа взаимных последовательных перемещений также располагаются относительно друг друга наиболее «выгодным» при заданных условиях образом. По рассчитанным таким образом машиной координатам частиц можно в случае обоих способов рассчитать КРР, согласие которой с экспериментом дает основание обсуждать полученную методом машинного моделирования структуру как одну из возможных. В принципе метод МД может позволить осуществлять расчет целого ряда тепловых и кинетических свойств вещества.

Оба метода очень перспективны, однако применительно к такому сложному по характеру связей и структурным особенностям веществу, как кварцевое стекло, находится еще в начальной стадии своего развития.

Некоторая информация о топологии кремнекислородной сетки может быть получена и на основании ряда экспериментальных методов. При этом могут оказаться полезными сведения о структуре тонких пленок стеклообразного кремнезема, выращенных на поверхности металлического кремния путем термического окисления последнего при температурах выше 1000 °С. Дифракционные исследования таких пленок и массивного стекла приводят к идентичным результатам [294]. При исследовании тонких пленок методом высокоразрешающей рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были получены характеристики составляющих кремнекислородную сетку кварцевого стекла колец [228].

При сопоставлении результатов исследования статистики кремнекислородных колец в стеклообразном кремнеземе, полученных разными методами, приходится сделать вывод о том, что об окончательном выяснении этого аспекта говорить еще преждевременно. Неоднозначность полученных результатов наглядно выявляется при их сопоставлении. Так, например, в [203] при механическом моделировании кремнекислородной сетки соотношение 4-, 5- и 6-членных колец оказалось равным 1 : 46 : 54, в то время как по результатам механического моделирования [171] аналогичное соотношение составляло 19 : 28 : 53. На основании результатов машинного моделирования в [253] был сделан вывод о том, что в структуре стеклообразного  $\text{SiO}_2$  преобладают 6-членные кольца, а соотношение 5- и 6-членных колец равно 1 : 2.6. Экспериментальное исследование тонких пленок показало, что на расстоянии от поверхности кремния более 3 нм в структуре пленки имеются 4-, 5-, 6-, 7- и 8-членные кольца [228]. Для объяснения механизма диффузии молекул  $\text{O}_2$  в кварцевом стекле в [295] было высказано предположение, что доля 7- и 8-членных колец должна составлять примерно 28 %.

Кольцевая структура сетки обуславливает наличие в стеклообразном кремнеземе полостей различных размеров, в которых могут помещаться атомы, молекулы и ионы разнообразных примесей. Последнее обстоятельство может быть использовано для получения информации о распределении размеров полостей. В [230] исследовались спектры комбинационного рассеяния (КР) молекул водорода и дейтерия, физически растворенных в кварцевом стекле. Из-за колебаний молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  внутри ограниченного пространства полостей кремнекислородной сетки стекла в спектре КР вместо обусловленных вращением молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  хорошо разрешенных полос, характерных для газообразных водорода и дейтерия, наблюдается размытый максимум. Проведенные расчеты показали, что он обусловлен колебаниями молекул  $\text{H}_2$  (или  $\text{D}_2$ ) внутри полостей размером от 0.3 до 1.0 нм. В [310] сделана попытка установить распределение полостей по размерам с помощью данных по растворимости в кварцевом стекле атомов инертных газов — He, Ne, Ar и молекул кислорода. Для этих частиц были приняты следующие размеры:  $d_{\text{He}}=0.256$  нм,  $d_{\text{Ne}}=0.341$  нм,  $d_{\text{Ar}}=0.358$  нм. Каждая частица может занимать полость, размеры

которой не меньше размеров самой частицы. Автор утверждает, что примерно 10.4 % всех имеющихся в сетке стекла полостей доступно для атомов гелия, 5.86 % — для атомов неона, 0.62 % — для атомов аргона и 0.39 % — для молекул кислорода. На основании этих результатов сделан вывод, что размеры полостей в кремнекислородной сетке стеклообразного  $\text{SiO}_2$  распределены по нормальному закону. Максимум распределения соответствует эффективному диаметру полостей, равному 0.181 нм, среднее значение размера полостей равно 0.195 нм.

При изучении механизма диффузии частиц в кремнекислородной сетке важно знать среднее расстояние между полостями, размеры которых доступны для размещения в них соответствующей частицы, и каким образом это расстояние преодолевается частицей. По расчетам [310], среднее расстояние между полостями, доступными для атома He, равно 0.76 нм, для Ne — 0.92 нм, для Ar — 1.94 нм, для  $\text{O}_2$  — 2.26 нм. Таким образом, полости, доступные для частиц больших размеров — Ar,  $\text{O}_2$ , в сетке стекла находятся на значительном расстоянии друг от друга и при движении частиц в стекле эти расстояния каким-то образом преодолеваются.

Для объяснения механизма диффузии молекул  $\text{O}_2$  через растущую на кремнии пленку стеклообразного  $\text{SiO}_2$  (при термическом окислении кремния) в [294, 295] было высказано предположение о наличии в структуре пленки специфических пространственных «дефектов» в виде каналообразных полостей, образованных крупными (7- и 8-членными) кольцами и ориентированных в направлении, перпендикулярном границе Si— $\text{SiO}_2$ , по которым происходит диффузия молекул  $\text{O}_2$  к поверхности кремния. В [295, 310] было предположено, что «дефекты» в виде каналообразных полостей характерны не только для тонких пленок, но и для структуры массивного стекла. Такие «каналы» дают возможность крупным частицам (Ar,  $\text{O}_2$ ) перемещаться в кремнекислородной сетке стекла.

Наличие ориентированных каналов в кварцевом стекле было экспериментально обнаружено в [201] в опытах по высокотемпературному электролизу. Известно, что в решетке кристаллического кварца имеются каналы, вытянутые вдоль оси  $c$ , по которым осуществляется преимущественная миграция примесей, что приводит к четко выраженной анизотропии диффузии примесей в кварце. Так, например, энергия активации диффузии ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  в кварце вдоль оси  $c$  составляет 67 кДж/моль, в то время как для диффузии в перпендикулярном направлении она равна 135 кДж/моль [318]. Кварцевая крупка, из которой наплавляется стекло, в зависимости от способа ее приготовления может состоять либо из сильно вытянутых вдоль оси  $c$  игольчатых кристаллов, которые при плавке ориентируются преимущественно в горизонтальном направлении, либо из окатанных кристаллов, беспорядочно ориентирующихся при плавке.

Оказалось, что в стеклах, наплавленных из игольчатых кристаллов кварца, диффузия красящих примесей (Cu, Ag, Au) под действием электрического поля в горизонтальном направлении

по блоку стекла была намного больше, чем в вертикальном. В стеклах, наплавленных из окатанных кристаллов кварца, такой анизотропии подвижности примесей не наблюдалось. Эти опыты свидетельствуют о том, что стекло «помнит» ориентацию структурных каналов в кварце в момент плавления. К сожалению, режимы плавки стекла в работе не указаны.

Такая «память» стекла, вероятно, связана с высокой вязкостью расплава и малой скоростью плавления кварца, в результате чего отдельные участки сетки некоторое время могут в какой-то степени сохранять топологию, характерную для решетки кварца, а в самом стекле могут оставаться реликты исходной кристаллической фазы, обнаруженные в [265]. Из-за малой скорости плавления кварца и кристобалита количество реликтовых остатков кристаллической фазы в стекле зависит от максимальной температуры и времени выдержки при ней расплава в процессе получения стекла. Если расплав выдерживался при температуре 1760 °C в течение 30 мин, то в полученном стекле с помощью оптической и электронной микроскопии и электронографии обнаруживались остаточные микрокристаллы исходной кристаллической фазы — кварца или кристобалита. Микрокристаллы кварца размером около  $\sim 1$  мкм наблюдались также в стекле, полученном плавлением кварца при 1800 °C в течение 30 мин. Наличие реликтов кристаллической фазы отражалось на температурной зависимости микротвердости стекол, содержащих реликтовые остатки кварца: на ней при 570 °C наблюдался максимум, соответствующий  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращению кварца. Такой максимум отсутствовал у стекол, полученных при полном проплавлении кварца при 1900 °C в течение часа. Стекла, полученные из полностью проплавленных кварца и кристобалита (последний был получен в результате дополнительной термообработки кварца), оказались неразличимыми по свойствам, и никакая экспериментальная техника не обнаруживает в них следов кристаллической фазы [265].

При исследовании методом РМУ ряда промышленных кварцевых стекол в области очень малых углов (до 15–20') было обнаружено рассеяние, обусловленное крупными неоднородностями ( $\sim 50$  нм), которые в [42] названы «технологическими». По мнению авторов [42], такими «технологическими» неоднородностями, в частности, могут быть остатки непроплавленной кристаллической фазы. Применение метода РСУ позволяет ответить на вопрос о том, имеются ли в кремнекислородной сетке стекла отдельные упорядоченные области — кристаллиты. Исследование методом РСУ различных типов кварцевого стекла показало, что в них отсутствуют четко выраженные кристаллоподобные области, а наблюдаются лишь тепловые флуктуации плотности, унаследованные от расплава, замороженного ниже  $T_g$  [110].

Делались многочисленные попытки исследовать структуру стеклообразного кремнезема методом электронной микроскопии, при этом многим исследователям удалось «обнаружить» различные по величине (от 3 до 200 нм) области неоднородности, которые

интерпретировались как «кристаллиты», «мицеллы» и т. д. (ссылки на эти работы содержатся в [309]). В [309] было показано, что такого рода результаты обусловлены особенностями эксперимента (артефактами) и не отражают реальной структуры стекла. При устранении всех видов экспериментальных погрешностей с помощью электронно-микроскопического метода не удалось обнаружить какой-либо субмикроструктуры ни на одном из исследованных авторами стекол (GE-204, Spectrosil, IR-Vitreosil).

Совокупность сведений, имеющихся в настоящее время, позволяет утверждать, что структура стеклообразного кремнезема может быть описана в рамках модели непрерывной сетки стекла, включающей полости различных размеров и, возможно, структурные каналы. Однако характер пространственного расположения тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в трехмерной кремнекислородной сетке стекла (топология сетки) остается дискуссионным. Неясно, является ли сетка статистически беспорядочной, как, например, вытекает из моделей [171, 203], или содержит некие локально упорядоченные конфигурации. В последнее время появились работы, авторы которых высказывают аргументы в пользу существования в стеклообразном кремнеземе локально упорядоченных конфигураций и специфических структурных фрагментов, ответственных, по их мнению, за полосы в спектрах комбинационного рассеяния стеклообразного кремнезема в области  $490$  и  $606\text{ см}^{-1}$  [212, 296]. Работы эти базируются на анализе природы химической связи  $\text{Si}-\text{O}$  и зависимости ее параметров от величины угла  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Исследованию природы химической связи  $\text{Si}-\text{O}$  посвящено большое количество публикаций (ссылки на оригинальные работы можно найти в обзорах [33, 113, 225, 240, 293]). Известно, что основные параметры химической связи  $\text{Si}-\text{O}$  — длина, силовая постоянная, энергия и ионность связи — в различных химических соединениях могут меняться в относительно широких пределах в зависимости от строения конкретного соединения [40]. Традиционно такая изменчивость и лабильность связей  $\text{Si}-\text{O}$  объяснялась на основе концепции  $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия, согласно которой связь  $\text{Si}-\text{O}$  кратная и состоит из  $\sigma$ -связи и  $\pi$ -связи, образованной за счет использования вакантных  $3d$ -орбиталей атома кремния уединенными парами  $p$ -электронов атома кислорода [40, 113]. В настоящее время эта концепция подвергается сомнению, так как вклад  $3d$ -орбиталей в энергетику связей  $\text{Si}-\text{O}$  пренебрежимо мал [33, 225]. Лабильность связи  $\text{Si}-\text{O}$  в свою очередь обуславливает высокую лабильность кремнекислородной сетки, а в случае сложных кристаллических или стеклообразных силикатов определяет ее способность приспосабливаться к структурному мотиву, задаваемому конфигурацией металлкислородных полиэдров [21]:

При рассмотрении модели «идеальной» кремнекислородной сетки (не содержащей примесей и точечных дефектов) основное внимание уделяется влиянию углов  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  на параметры связи  $\text{Si}-\text{O}$  [212, 240, 293, 296]. С увеличением угла  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$

от 120 до 180° уменьшается длина [212] и, согласно [293], несколько понижается ионность связи. Энергия связи проходит через максимум в области 140° [212], т. е. энергия сетки будет возрастать с отклонением угла Si—O—Si от значения  $\sim 140^\circ$  в ту или иную сторону. В свете этого обстоятельства очевидно, что основной вклад в избыточную энергию стекла относительно кристаллической фазы вносит широкое распределение углов Si—O—Si [106].

С учетом особенностей химических связей Si—O в [296] выдвинуто предположение, что отдельные детали неупорядоченной структуры стеклообразного кремнезема во многом определяются корреляцией длин связи Si—O и углов Si—O—Si. С этих позиций кольцевые структуры рассматриваются не как результат беспорядочного расположения тетраэдров SiO<sub>4</sub> в пространстве, а как обусловленные природой химической связи. Такой подход был использован авторами для интерпретации природы структурных фрагментов, ответственных за полосы в области 490 и 604 см<sup>-1</sup> в спектре КР.

Из экспериментальных данных известно, что полосы 490 и 604 см<sup>-1</sup> в спектре КР связаны с некоторыми специфическими структурными особенностями кремнекислородной сетки стекла. Эти полосы отсутствуют в спектрах КР кристаллических модификаций и проявляются лишь в его аморфных разновидностях — в кварцевом стекле, в кварце, аморфизированном нейтронным облучением, и в пленках SiO<sub>2</sub>, выращенных на кремнии [296]. Изменение структуры кремнекислородной сетки так или иначе отражается на интенсивности полос 490 и (или) 604 см<sup>-1</sup>. Так, интенсивность полосы 604 см<sup>-1</sup> возрастает с повышением структурной температуры [271], растягивающее напряжение вызывает повышение интенсивности полосы 490 см<sup>-1</sup>, а напряжение сжатия — уменьшение интенсивности полосы 606 см<sup>-1</sup>. Интенсивность полосы 604 см<sup>-1</sup> понижается с увеличением концентрации структурной воды [296]. У стекла, уплотненного давлением, интенсивность обеих полос снижается [308].

Авторы [296] предположили, что за полосу 490 см<sup>-1</sup> ответственны плоские трехчленные кольца тетраэдров SiO<sub>4</sub> с углом Si—O—Si, равным 130°. При приложении растягивающего напряжения происходит поворот тетраэдров SiO<sub>4</sub>, сопровождающийся увеличением расстояния Si—O<sup>II</sup>. Так как такое расстояние в плоских трехчленных кольцах больше, чем в пространственных (не плоских), то приложение растягивающего напряжения увеличивает долю плоских трехчленных колец, результатом чего является увеличение интенсивности полосы 490 см<sup>-1</sup>. Полоса 604 см<sup>-1</sup> связана, по мнению авторов [296], с различными кольцами тетраэдров SiO<sub>4</sub>, отделенными от остальной сетки растянутыми (т. е. более слабыми) связями Si—O. При приложении сжимающего напряжения доля кольцевых структур, отделенных от остальной сетки растянутыми связями, уменьшается, в результате интенсивность полосы 604 см<sup>-1</sup> снижается. С повышением структурной



температуры доля растянутых связей возрастает, что влечет за собой повышение интенсивности рассматриваемой полосы.

Для обоснования той или иной модели, объясняющей появление рассматриваемых полос в спектрах КР, предпринимались попытки рассчитывать обусловленные ими частоты колебаний [212]. В [58] отмечалось, однако, что попытки расчетов частот колебаний малых структурных фрагментов в большинстве случаев лишены реального физического смысла, поскольку при этом игнорируются гораздо более существенные факторы — влияние взаимодействия со степенями свободы прилегающей области сетки на собственные частоты рассчитываемого кластера.

Структурные особенности кремнекислородной сетки обуславливают аномальные зависимости от температуры и давления, теплоемкости, коэффициента теплового расширения (КТР) и сжимаемости в области низких ( $\leq 20$  К) температур [161, 165, 335] (см. главу 4). Так, например, КТР стеклообразного кремнезема в этой области температур отрицателен и достигает минимального значения при 35 К, примерно этой же температуре отвечает максимум избыточной теплоемкости (разности теплоемкости измеренной калориметрически и рассчитанной на основе акустических данных), сжимаемость в области от 0 до 60 К растет, затем начинает падать. Сжимаемость возрастает также с давлением вплоть до  $3 \cdot 10^9$  Па, после чего начинает снижаться. Такое поведение обычно нехарактерно для простых веществ, но оно свойственно системам, в которых происходит внутренние превращения [111]. Поэтому в [165] было высказано вполне естественное предположение, что структура стеклообразного кремнезема состоит из двух подструктур, незначительно различающихся по внутренней энергии и по удельному объему, взаимное превращение которых при изменении температуры и давления обуславливает комплекс аномальных свойств.

Анализируя величины углов Si—O—Si в различных кристаллических модификациях кремнезема, Вукцевич [335] пришел к выводу, что на кривой зависимости энергии кремнекислородного каркаса от угла Si—O—Si существует не один, а два минимума — в области значений углов при  $138^\circ$  (это значение характерно для низкотемпературных модификаций кристаллического кремнезема) и  $145^\circ$  (характерно для высокотемпературных модификаций), разделенных невысоким ( $\sim 5$  кДж/моль) барьером. В неупорядоченной сетке стекла вместо двух дискретных значений углов имеет место их распределение вблизи этих значений, в результате суммарное распределение углов Si—O—Si выражается в виде широкого пика с максимумом около  $144^\circ$ . В [165, 335] постулировано, что с высокотемпературной подструктурой (угол  $145^\circ$ ) связана большая плотность и несколько большая внутренняя энергия. Изменение внешних термодинамических параметров  $p$  и  $T$  приводит к смещению равновесия между подструктурами, что сопровождается «аномальными» изменениями КТР, теплоемкости и сжимаемости (подробнее об этом см. [73]).

По существующим представлениям [69], при изменении температуры в сетке стекла имеют место два вида структурных изменений — «геометрические», целиком определяемые небольшими изменениями углов связей  $\text{Si—O—Si}$  и протекающие в области низких температур, и топологические, сопряженные с изменением характера связности сетки и протекающие при температурах, превышающих нижнюю границу интервала стеклования. «Геометрические» изменения в кремнекислородной сетке ответственны за аномальные свойства в области низких температур, топологические — за изменение свойств в области стеклования.

### 3.2. Дефекты сетки стеклообразного $\text{SiO}_2$

До сих пор обсуждалась структура «идеальной» кремнекислородной сетки, не содержащей атомов примесей, разорванных связей, частично восстановленных атомов кремния и других дефектов,\* приводящих к нарушению ближнего порядка. В реальной структуре стекла дефекты неизбежно присутствуют. Дефекты в стеклообразном кремнеземе условно можно разбить на две группы — примесные дефекты, обусловленные вхождением примесей в сетку стекла, и собственные дефекты, присущие самой кремнекислородной сетке.

Примеси могут входить в структуру стекла без разрыва трехмерной сетки, например при изоморфном замещении  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  или  $\text{Al}^{3+} + \text{R}^+$ , либо с разрывом сетки, с образованием «концевых» структурных групп  $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-\text{R}^+$ ,  $\text{SiO}_{3/2}\text{OH}$ ,  $\text{SiO}_{3/2}\text{Cl}$ . Структура некоторых примесных дефектов обсуждается в [226], а их влияние на свойства кварцевого стекла описано в главах 4 и 5.

Среди собственных дефектов кремнекислородной сетки наиболее важными являются дефекты типа кислородной вакансии и дефекты типа обрыва связи  $\text{Si—O}$ . Дефекты типа кислородной вакансии образуются при синтезе стекла в восстановительных условиях, при термической диссоциации кремнезема в процессе плавки в нейтральных условиях и при «выбивании» атома кислорода со своего положения в сетке стекла в процессе облучения быстрыми нейтронами.

В отсутствие кислорода между атомами кремния соседних кремнекислородных тетраэдров образуется связь  $\text{O}_{3/2}\text{Si—SiO}_{3/2}$ . Если в стекле присутствует примесь германия, изоморфно замещающего кремний, то кислородная вакансия может располагаться у атома германия, образуя дефектный комплекс  $\text{O}_{3/2}\text{Si—GeO}_{3/2}$ . Дефектные комплексы  $\text{O}_{3/2}\text{Si—SiO}_{3/2}$  и  $\text{SiO}_{3/2}\text{—GeO}_{3/2}$  являются центрами поглощения в УФ-области спектра (см. раздел 4.13).

К другому типу собственных дефектов относятся дефекты типа обрыва связи  $\text{Si—O}$ . Разрыв ковалентной связи  $\text{Si—O}$ , образованной обобщенной парой электронов, возможен по одному из двух

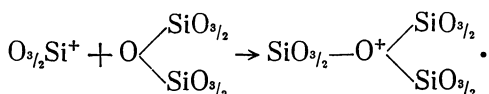
\* О применимости понятия «дефект» к стеклообразным системам см. в [55, 298].

Механизмов: гомолитическому, когда на атоме кремния и кислорода остается по одному электрону, в результате чего возникают два электрически нейтральных дефекта, и гетеролитическому, когда валентная пара электронов остается на атоме кислорода и образуется два заряженных дефекта  $O_{3/2}Si^+$  и  $^-OSiO_{3/2}$ . При гомолитическом разрыве образуются две структурные группы типа свободных радикалов, содержащих по неспаренному электрону:  $O_{3/2}Si^{\bullet}$  и  $^{\bullet}OSiO_{3/2}$ . В дальнейшем для краткости такие структурные группы мы будем называть свободными радикалами или просто радикалами. Эти группы парамагнитны и дают соответствующие сигналы в спектрах ЭПР. Свободный радикал  $O_{3/2}Si^{\bullet}$  называется  $E'_1$ -центром, свободный радикал  $O_{3/2}SiO^{\bullet}$  — парамагнитным центром на неомстиковом атоме кислорода. Гомолитический разрыв связи Si—O имеет место в процессе облучения стекла (см. главу 5), при образовании новой поверхности — при механическом разрушении стекла [115], при вытягивании волокна [246]. Образующиеся при гомолитическом разрыве связи свободные радикалы химически очень активны. Они после образования могут либо вновь рекомбинировать (центры, рекомбинация которых сопровождается образованием бездефектной структуры, называются комплементарными), либо взаимодействовать с другими примесями. Поэтому оба типа свободных радикалов одновременно удастся наблюдать только в условиях, когда они оказываются пространственно отделенными друг от друга на значительное расстояние (например, при механическом разрушении образца, когда оба дефекта оказываются расположенными по разные стороны трещины [115]). При наличии в стекле примесей свободные радикалы могут вступать во взаимодействие с ними с образованием примесных дефектов. Например, взаимодействуя с растворенным водородом, свободные радикалы  $O_{3/2}Si^{\bullet}$  и  $O_{3/2}SiO^{\bullet}$  образуют соответственно группы  $O_{3/2}SiH$  и  $O_{3/2}SiOH$ . Если с какой-либо примесью один из рассматриваемых комплементарных дефектов реагирует более интенсивно, чем другой, то в результате в стекле будет наблюдаться лишь один из рассматриваемых свободных радикалов —  $O_{3/2}Si^{\bullet}$  или  $O_{3/2}SiO^{\bullet}$ .

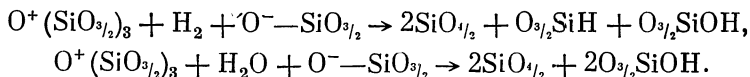
При реакциях свободных радикалов с примесями могут образовываться новые типы свободных радикалов, например, при реакции  $O_{3/2}Si^{\bullet}$  с растворенным в стекле кислородом может возникать пероксирадикал:  $O_{3/2}Si^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_{3/2}Si-O-O^{\bullet}$  [210, 294]. Однотипные свободные радикалы могут взаимодействовать между собой с образованием дефектов типа кислородной вакансии  $SiO_{3/2}-SiO_{3/2}$  — при взаимодействии  $E'_1$ -центров — или дефектов типа «пероксидного мостика»  $O_{3/2}Si-O-O-SiO_{3/2}$  — при взаимодействии двух свободных радикалов типа  $O_{3/2}SiO^{\bullet}$  [294].

При гетеролитическом разрыве химической связи Si—O валентная пара электронов остается на атоме кислорода, в результате чего возникает комплементарная пара диамагнитных заряженных центров — трехкоординированного, положительно заряженного кремния  $O_{3/2}Si^+$  и однокоординированного, отрицательно заряженного атома кислорода  $^-OSiO_{3/2}$ .

Вероятность образования дефекта структуры пропорциональна  $\exp(-E_d/RT)$ , где  $E_d$  — энергия, необходимая для образования дефекта. Учитывая, что энергия разрыва химической связи Si—O составляет  $\sim 420$  кДж/моль, легко подсчитать, что концентрация дефектов типа разрыва связи в расплаве при  $\sim 1700^\circ\text{C}$  будет ничтожно мала ( $\sim 10^{-9}\%$ ). Однако образующиеся дефекты могут с выигрышем энергии взаимодействовать с примесями и фрагментами кремнекислородной сетки, в результате общая энергия образования дефектов  $E_d$  понижается, а их концентрация возрастает. В частности, дефект  $\text{O}_{3/2}\text{Si}^+$  может вступать во взаимодействие с мостиковым атомом кислорода, образуя новый дефект — трехкоординированный, положительно заряженный атом кислорода [224, 264]:



Результирующий суммарный эффект гетеролитического разрыва связи, таким образом, состоит в образовании комплементарной пары дефектов — трехкоординированного, положительно заряженного атома кислорода  $\text{O}^+(\text{SiO}_{3/2})_3$  и однокоординированного, отрицательно заряженного атома кислорода  $\text{O}^--\text{SiO}_{3/2}$ . Такая пара дефектов получила название валентно-альтернативной пары (ВАП) [224, 264]. ВАП могут вступать во взаимодействие с примесями, например с молекулярным водородом или водой [264]:



Общие принципы взаимодействия дефектов в стеклообразном кремнеземе описаны в [54]. В [282] сделана попытка расчета электронной структуры собственных дефектов в кремнеземе. Вопросы влияния собственных и примесных дефектов на спектральные свойства стеклообразного кремнезема рассмотрены в главах 4 и 5.

## 4. СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ

### 4.1. Плотность и тепловое расширение

#### 4.1.1. Плотность

Среди оксидных стекол кварцевое стекло обладает одним из самых малых значений плотности, уступая в этом отношении только стеклообразному борному ангидриду и боратым стеклам, содержащим оксиды легких металлов. По данным подавляющего большинства измерений, плотность кварцевого стекла равна  $2202 \pm 5$  кг/м<sup>3</sup>.

Изменение удельного объема при изменении состава описывается зависимостями, очень близкими к аддитивным [13]. Поскольку суммарное количество металлических примесей в промышленных прозрачных кварцевых стеклах обычно не превышает 10<sup>-2</sup> мас. % (см. главу 1), изменения удельного объема и плотности при изменении состава примесей в кварцевом стекле оказываются существенно меньше 10 кг/м<sup>3</sup>. Как следует из данных главы 1, содержание воды в кварцевых стеклах может изменяться в гораздо больших пределах, доходя до нескольких десятых молярного процента. Это единственная примесь, влияние которой на плотность может быть в настоящее время оценено количественно: добавка воды в стекло приводит к небольшому уменьшению ее плотности [311].

Существенным фактором является стабильность плотности (а следовательно, и линейных размеров), имеющая важное значение для некоторых применений кварцевого стекла — для точных шкал, в качестве подложки для изготовления массивных зеркал для спутников [245] и т. д. В работе [245] было установлено, что для кварцевого стекла Corning 7940 трехлетняя выдержка приводит к уменьшению относительного линейного размера образцов в среднем на  $(4.7 \pm 3) \cdot 10^{-7}$ . При этом часть образцов подвергалась воздействию  $\sim 1000$  циклов изменения температуры (от  $-2$  до  $+52$  °C) или давления (от 0 до 14 бар).

#### 4.1.2. Влияние на плотность температуры (тепловое расширение) и тепловой истории

На рис. 4.1 представлены изменения плотности стекла Homosil на основании данных Брюкнера [184, 185]. Недостающие в работах Брюкнера участки проведены с использованием данных других авторов [166, 346]. На рис. 4.2 представлены те же данные в форме истинных значений коэффициента объемного теплового расширения.\*

Из рисунков видно, что, во-первых, температурная зависимость плотности кварцевых стекол в широком интервале температур имеет очень сложный характер (самый сложный из всех исследованных в этом отношении стекол) и, во-вторых, коэффици-

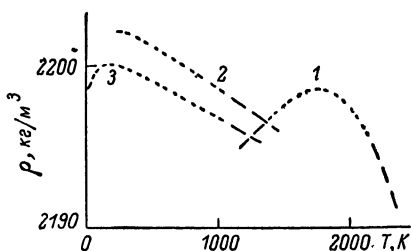


Рис. 4.1. Схематическое изображение температурной зависимости плотности кварцевого стекла типа II [166, 184, 185, 199].

1 — стабильное и метастабильное состояния; 2, 3 — замороженная структура: 2 — быстро охлажденное стекло, 3 — хорошо отожженное стекло.

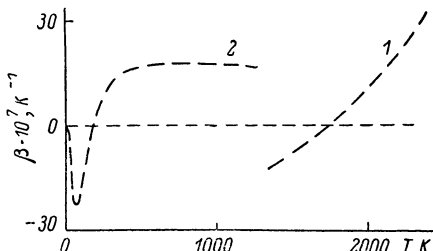


Рис. 4.2. Температурная зависимость коэффициента объемного теплового расширения кварцевого стекла типа II (ср. рис. 4.1).

1 — стабильное и метастабильное состояния; 2 — замороженная структура.

енты теплового расширения кварцевого стекла в любых участках исследованного интервала (отрицательных или положительных) очень малы — меньше, чем у каких бы то ни было из известных в настоящее время стекол, за исключением стекол системы  $\text{TiO}_2$ — $\text{SiO}_2$  [108, 307].

Из рис. 4.1 и 4.2 следует, что как абсолютные значения плотности, так и их температурные изменения (т. е. коэффициенты расширения) кварцевых стекол существенно зависят от структурной температуры этих стекол.

Как вытекает из приведенных выше данных, вся область исследованных температур может быть разбита на три достаточно четко различающихся интервала: 1) низкотемпературный — от

\* Обращаем внимание читателей на то, что оба рисунка представляют собой некоторое усреднение значительного числа разнообразных экспериментальных данных. Числа на осях ординат проставлены для ориентировочного представления о характере соответствующих зависимостей. Некоторые результаты экспериментов для отдельных конкретных случаев приведены ниже.

0 до 273 К; в этом интервале коэффициент расширения меняет знак и его величина очень сильно изменяется с изменением температуры; 2) среднетемпературный — от 0 до  $\sim 1000^\circ\text{C}$ , т. е. в условиях, когда структура стекла сохраняется в основном замороженной; здесь коэффициент расширения везде положителен и относительно мало меняется с изменением температуры; этот

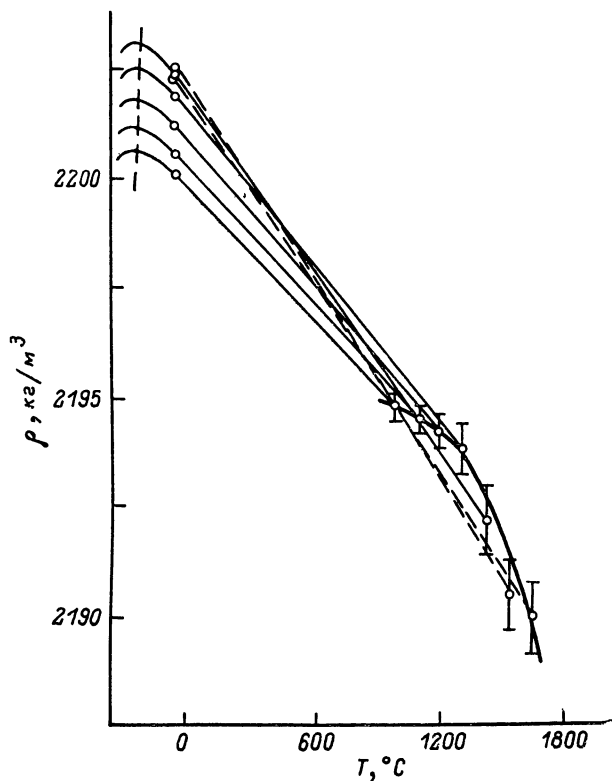


Рис. 4.3. Температурная зависимость плотности кварцевых стекол типа III в области стабильного и метастабильного состояний [185].

интервал температур представляет наибольший интерес для большинства современных практических применений кварцевого стекла; 3) высокотемпературный — выше  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ , исследуемый в условиях, когда вещество находится в метастабильном или даже (при наивысших из исследованных температур) стабильном состоянии; здесь мы опять имеем дело с резкой зависимостью коэффициента расширения от температуры с переменной его знака примерно в середине интервала.

Рассмотрим особенности температурных изменений объема кварцевых стекол в каждом из этих интервалов.

**Высокотемпературный интервал.** Как уже отмечалось в разделе 2.7, расплав кварцевых стекол типов I и II

вблизи интервала стеклования отличается от подавляющего большинства жидкостей тем, что при повышении его температуры плотности его увеличивается. Как следует из рис. 4.1 и 4.2, отрицательный коэффициент расширения имеет место для указанных типов стекол лишь до 1600 °С. При более высоких температурах он сменяется «нормальным» положительным расширением.

Для стекол типа III Брюкнером [185] установлена несколько иная зависимость, изображенная на рис. 4.3 (для более удобного сопоставления всех рисунков мы вместо удельного объема, фигурирующего в оригинале, отложили на оси ординат плотность). Однако ход кривой дает основания ожидать при температурах, более низких, чем те, которые исследованы Брюкнером, также наличия максимума плотности метастабильного расплава с ее последующим снижением при дальнейшем уменьшении температуры стабилизации. Итак, по-видимому, для каждого кремнеземного расплава имеется температура, при которой он обладает максимальной плотностью.

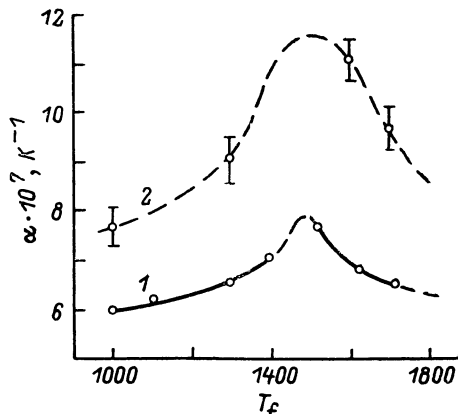


Рис. 4.4. Зависимость КТР твердых кварцевых стекол от структурной температуры [184].

Типы стекол: 1 — I и II; 2 — III.

Среднетемпературный интервал. Как показано Дагласом и Изардом [199] и затем на основе систематических исследований подтверждено Брюкнером [184] (рис. 4.4), коэффициенты расширения стекол в рассматриваемом интервале сильно зависят от структурной температуры. Примечательно (ср. рис. 4.1 и 4.4), что чем плотнее исходный расплав типов I и II, тем выше КТР соответствующих стекол, т. е. тем сильнее нарастает плотность этих стекол при их охлаждении.

В табл. 4.1 и 4.2 приведены данные самых точных измерений теплового расширения кварцевых стекол ряда советских марок. Измерения выполнены на отожженных образцах (охлажденных после стабилизации со скоростью 1—2 К/мин.) Из данных этих таблиц следует, что тип стекла мало влияет на его расширение. Видно также, что в рассматриваемом интервале температур относительно невелика и температурная зависимость коэффициента расширения, который достигает максимума в интервале 200—400 °С, а затем начинает снова снижаться.

Вывод о слабом влиянии типа кварцевого стекла на его КТР подтверждается также результатами Оиши и Кимуры [280], измеривших КЛТР стекол I, II и III типов в интервале 300—1000 °С.

Приведенные результаты находятся в явном противоречии с результатами, представленными на рис. 4.4. По всей вероятности,



Таблица 4.1

Значения средних КТР разных марок кварцевого стекла  
в области минусовых температур [2]. Точность измерений  $\pm 4 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$

Температурный интервал, °C	$\alpha \cdot 10^{-7}, \text{ K}^{-1}$		Температурный интервал, °C	$\alpha \cdot 10^{-7}, \text{ K}^{-1}$	
	КУ	КВ		КУ	КВ
20—0	4.30	3.96	(—75)—(—100)	0.82	1.16
0—(—25)	4.12	3.88	(—100)—(—125)	—1.28	—1.24
(—25)—(—50)	3.08	3.21	(—125)—(—150)	—2.63	—3.15
(—50)—(—75)	1.90	2.02			

Таблица 4.2

Значения средних КТР разных марок кварцевого стекла  
в интервале температур от 0 до  $T$  °C [2].  
Точность измерений  $\pm (1-2) \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$

$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha_0 - T \cdot 10^7, \text{ K}^{-1}$			$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha_0 - T \cdot 10^7, \text{ K}^{-1}$		
	КВ	КУ	КИ		КВ	КУ	КИ
50	4.60	4.62	4.17	400	5.74	5.78	5.82
75	4.87	4.77	4.56	500	5.59	5.62	5.92
100	5.09	5.14	4.89	600	5.40	5.43	5.65
150	5.58	5.52	5.21	700	5.22	5.24	5.54
200	5.70	5.67	5.44	800	4.99	4.98	5.39
300	5.84	5.82	5.70	900	4.81	4.93	—

главная причина заключается в том, что все стекла, данные для которых приведены на этом рисунке, являются резко закаленными, в то время как в работах [2, 280] изучались отожженные образцы.

Таким образом, тепловая история образцов кварцевого стекла может оказывать очень существенное влияние на их КТР. Конечно, предельные эффекты, зафиксированные в работе Брюкнера (рис. 4.4), при обычных методах отжига кварцевых изделий не могут иметь места. Но тем не менее колебания в обычно не нормируемых и часто не фиксируемых в соответствующей документации условиях отжига могут оказывать такое влияние на расширение кварцевого стекла, которое в некоторых случаях (например, при изготовлении деталей для кварцевых dilatометров) будет выходить за пределы допустимого.

Н и з к о т е м п е р а т у р н ы й    и н т е р в а л. Специфическая форма изменения плотности и коэффициента расширения в указанном интервале видна из рис. 4.1 и 4.2. Здесь мы тоже имеем свидетельства относительно сильного влияния  $T$ , [184] и слабого — типа кварцевого стекла [2, 346]. Стоит отметить, что общий характер изменения коэффициента расширения в этом интервале температур характерен и для ряда других стекол, однако для

кварцевого стекла температурная область, в которой коэффициенты расширения являются отрицательными, оказывается наибольшей.

Интерпретацию необычного для стеклообразных веществ влияния температуры на плотность твердого кварцевого стекла пока что в целом еще нельзя считать вполне удовлетворительной. С некоторыми возможными вариантами этой интерпретации читатель может познакомиться в работах [127, 218], где имеются ссылки и на другие публикации, посвященные той же проблеме.

Особо низкие коэффициенты расширения кварцевого стекла создают значительные дополнительные трудности при изготовлении из этого стекла электровакуумных приборов. Наиболее низкорасширяющимся металлом, который может быть применен для впаивания в стеклянный баллон тоководов, является вольфрам ( $\alpha_{20-200}^{\circ\text{C}} = 44.4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ). Разница расширения слишком велика для прямого спаивания кварцевого стекла с этим металлом, поскольку возникающие при охлаждении напряжения в спае, как правило, значительно превышают допустимые. Поэтому приходится применять так называемые переходные стекла, обладающие коэффициентами расширения, промежуточными между такими для кварцевого стекла и вольфрама [155].

#### 4.1.3. Влияние давления

Как и в случае других твердых аморфных и кристаллических веществ, всестороннее сжатие кварцевого стекла приводит не только к упругому сжатию (см. § 4.3.5), которое исчезает как только снимается внешнее усилие, но и к остаточному уменьшению объема (увеличению плотности), сохраняющемуся после снятия давления. Именно этот последний вид деформации и рассматривается в настоящем параграфе.

Влияние давления следует обсуждать самостоятельно для двух существенно различных случаев: влияние давления на твердое стекло и влияние давления на стеклообразующий расплав, способный, по-видимому, благодаря значительной подвижности атомов к существенно большим изменениям структуры под влиянием внешних условий.

Влияние давления на плотность твердого стекла. На рис. 4.5 воспроизведено выполненное Маккензи [266] сопоставление данных разных исследователей. Большое различие в этих данных определяется, согласно Маккензи, в первую очередь разным характером передачи давления на об-

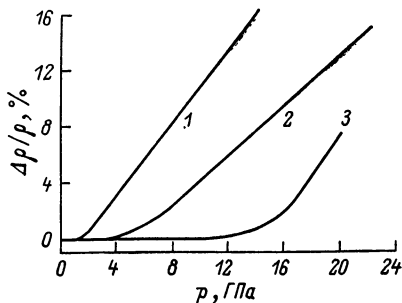


Рис. 4.5. Остаточное уплотнение кварцевого стекла под действием давления при 25 °C.

1 — по [299]; 2 — по [188]; 3 — по [181].

разцы — без сдвига (однородное всестороннее сжатие образцов) и со сдвигом (разные участки образца подвергаются разным усилиям, в результате чего наряду с всесторонним сжатием имеет место сдвиговая деформация). Сам Маккензи проводил уплотнение в двух типах ячеек, одна из которых — из  $\text{AgCl}$  — обжимала образец без сдвига, а вторая — из корунда — со сдвигом. При равных давлениях применение второго типа ячейки давало гораздо большее уплотнение, особенно при относительно малых давлениях.

Согласно имеющимся данным [113; 163, 181, 266], после приложения давления остаточная плотность сначала

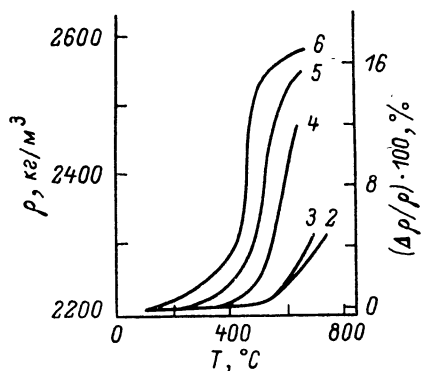


Рис. 4.6. Влияние температуры и приложенного давления на остаточную плотность кварцевого стекла [163].

Цифры у кривых — давление, ГПа.

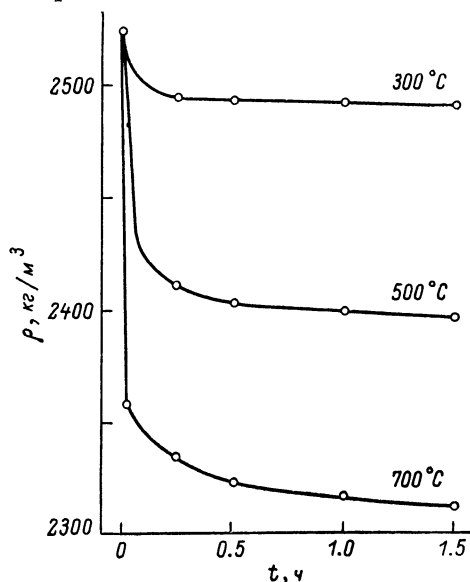


Рис. 4.7. Изменение плотности при отжиге уплотненного кварцевого стекла при температурах, указанных у кривых [266]. Исходная плотность уплотненного стекла  $2520 \text{ кг/м}^3$ .

увеличивается быстро, затем скорость уплотнения сильно замедляется и плотность экспоненциально приближается к некоторому конечному значению. При прочих равных условиях скорость процесса уплотнения увеличивается с ростом температуры. Зависимость эта, однако, слабая, соответствующая, по оценке Маккензи [266], энергиям активации, лежащим в интервале 13—25 кДж/моль.

При прочих равных условиях конечные значения уплотнения тем больше, чем выше величина давления (рис. 4.5). В то же время из работ [113, 191] следует, что при приближении к плотностям  $2600\text{—}2700 \text{ кг/м}^3$  на зависимостях остаточной плотности от давления наблюдаются признаки насыщения. Ряд исследователей при таких уплотнениях столкнулись с началом кристаллизации, мешавшей выполнению систематических исследований в области больших уплотнений.

На рис. 4.6 приведен пример влияния температуры при заданном давлении на степень уплотнения. Здесь четко видно, что сначала при повышении температуры степень уплотнения сильно возрастает, но затем темп роста снижается и величина эта начинает приближаться к какому-то характерному для данной температуры и способа деформации значению.

При атмосферном давлении и комнатной температуре ни одним из авторов не были зафиксированы какие бы то ни было изменения плотности уплотненных кварцевых стекол во время их хранения. Однако при повышенных температурах, начиная примерно с 200 °С, в стеклах начинают идти процессы уменьшения плотности. Примеры такой зависимости приведены на рис. 4.7. Как видно из рисунка, форма кривых в известной мере напоминает вид кривых уплотнения — резкое изменение плотности в первый период выдержки и быстрое снижение скорости этого изменения при последующей выдержке.

Уплотнение стекла приводит к некоторому изменению его свойств. Так, при уплотнении стекла на 20 % модули  $K$  и  $E$  возрастают на 60 и 40 % соответственно, несколько увеличивается КТР. Рост модулей упругости не пропорционален повышению плотности; наиболее сильное изменение модулей имеет место при изменении плотности от 2400 до 2600 кг/м<sup>3</sup> [326].

Влияние давления на плотность расплава. Сведения по этому вопросу пока что ограничены данными работы [266]. Под действием давления в 1.5 ГПа плотность охлажденных под давлением образцов, предварительно выдержанных при температуре 1600 °С, увеличилась на 3.76 %, а выдержанных при 2000 °С — на 2.76 %. Из рис. 4.5 видно, что при низких температурах такие давления даже при наличии сдвига не приводят ни к какому уплотнению вообще. Резкое различие между двумя типами уплотнения наблюдается при отжиге уплотненных образцов. Результаты Маккензи [266] по отжигу разуплотнения идет очень медленно. Приведенные данные позволяют заключить, что уже при температурах 600—650 °С разуплотнение практически не имеет места,

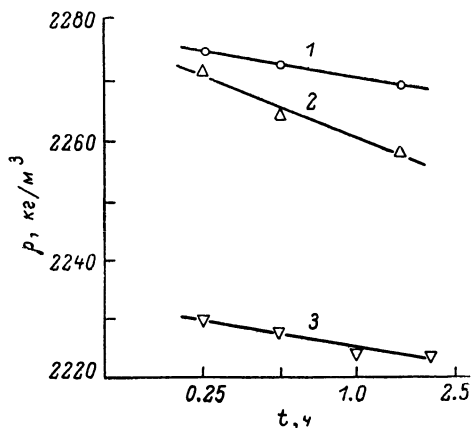


Рис. 4.8. Изменение плотности при отжиге кварцевого стекла, уплотненного в лабильном состоянии [266].

Температура отжига и исходная плотность уплотненных стекол: 1 — 750 °С, 2289 кг/см<sup>3</sup>; 2 — 800 °С, 2285 кг/м<sup>3</sup>; 3 — 900 °С, 2288 кг/м<sup>3</sup>.

Все изложенное не дает в настоящее время сколько-нибудь детальной картины изменения структуры стекол в результате их уплотнения. Можно, однако, полагать, что при уплотнении расплава имеют место структурные перестройки, связанные с разрывом или переключением связей  $\text{Si}-\text{O}$ . Это и ведет к большим временам, необходимым для возвращения к равновесию после снятия давления, даже при относительно очень высоких температурах. Потенциальные барьеры, преодолеваемые при низкотемпературном уплотнении, гораздо ниже, о чем свидетельствуют как кинетика уплотнения, так и кинетика разуплотнения. Следовательно, скорее всего основным механизмом здесь является разворот тетраэдров, сопровождающийся уменьшением среднего значения углов  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  [308]. О некотором изменении структуры уплотненного кварцевого стекла свидетельствуют изменения ИК- [266] и КР- [308] спектров.

В заключение следует подчеркнуть, что остаточное (необратимое) изменение плотности стекла, наблюдаемое после снятия давления, намного меньше общего уплотнения стекла в период действия давлений. Для сравнения напомним, что максимально достигнутые значения плотности стеклообразного кремнезема после снятия давления не превышали  $2700 \text{ кг/м}^3$ . В то же время при сильном сжатии стекла, например, в момент прохождения фронта ударной волны с давлением более  $200 \text{ ГПа}$  удавалось зафиксировать значения плотности около  $6000 \text{ кг/м}^3$  [59].

## 4.2. Показатель преломления

Показатель преломления является одной из важнейших характеристик оптического стекла. Его зависимость от температуры и длины волны света во многом определяют возможности практического использования данного стекла. В качестве наиболее вероятного значения показателя преломления кварцевого стекла для желтой линии натрия ( $n_D$ ) следует принять величину 1.459 [102].

Изменение показателя преломления при переходе от одного типа кварцевого стекла к другому настолько невелико, что в литературе почти что нет сопоставлений значений показателя преломления различных типов стекол, измеренных одним исследователем. Известно лишь, что стекла с высоким содержанием гидроксильных групп имеют показатель преломления примерно на 0.0002 меньше, чем более сухие стекла [185]. С точки зрения конструирования оптических систем даже такими максимальными различиями можно в большинстве случаев пренебрегать. Однако если и существенно меньшие различия в показателе преломления наблюдаются в одном образце, они приводят к значительным искажениям в направлениях световых лучей через стекло, соответственно ухудшаются и оптические качества систем. Факторы, определяющие образование мелкозернистой и слоистой

неоднородностей в кварцевых стеклах, рассмотрены в главе 1. Подробно проблема оптической неоднородности кварцевых стекол рассмотрена в работе [291].

Современные методы наплавления дают возможность получать объемно-однородное кварцевое стекло с максимальными колебаниями показателя преломления 0.0000025 и даже меньше [185].

Температурная зависимость показателя преломления  $n$  в общем случае может быть записана следующим образом [342]:

$$\frac{dn}{dT} = \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_\rho - \beta \rho \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T, \quad (4.1)$$

где  $\beta$  — коэффициент объемного теплового расширения,  $\rho$  — плотность.

Первый член правой части уравнения характеризует изменение показателя преломления за счет изменения рефракции (т. е. меры электронной поляризации) входящих в стекло атомов. Значение этого коэффициента всегда положительно. Второй член правой части уравнения у твердых стекол тоже положителен. Известно [137], что для многих оксидных стекол при температурах ниже интервала стеклования первый член значительно больше второго. В результате величина  $dn/dT$  оказывается положительной. Ввиду малых значений  $\beta$  эта закономерность у кварцевых стекол выражена особенно четко. По данным [342], для длины волны 587.6 мкм

$$\left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_\rho = 0.91 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}, \quad \beta \rho \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T = 0.04 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1},$$

$$\frac{\partial n}{\partial T} = 0.87 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}.$$

Что касается влияния температуры на температурный коэффициент (ТК) показателя преломления, то здесь пока что нет полной ясности. Согласно данным Остина и Пиерса [164] в интервале от  $-200$  до  $950^\circ\text{C}$  ТК показателя преломления непрерывно возрастает, согласно Продому [290] между  $20$  и  $700^\circ\text{C}$  он остается неизменным, а данные работы [349] дают основания полагать, что этот ТК в том же интервале температур имеет тенденцию к снижению. Мы склонны в наибольшей степени доверять данным Остина и Пиерса, поскольку полученная ими температурная зависимость для интервала от  $-200$  до  $20^\circ\text{C}$  почти идеально совпадает с соответствующей зависимостью Вакслера и Клика [341].

И показатель преломления, и его ТК сильно зависят от частоты электромагнитного излучения. На рис. 4.9 представлены соответствующие зависимости [263]. Показатели преломления на рисунке приведены для комнатной температуры, а ТК показателя преломления — по-видимому, для интервала  $20-100^\circ\text{C}$ . Поскольку для практики использования кварцевого стекла в оптических системах наибольший интерес представляют близкие к комнатным температуры и участок спектра, соответствующий видимому свету, в табл. 4.3 мы приводим численные данные, относящиеся к указанной области.

Единственные известные нам данные по влиянию структурной температуры кварцевого стекла на показатель преломления при комнатной температуре принадлежат Брюкнеру [184], который

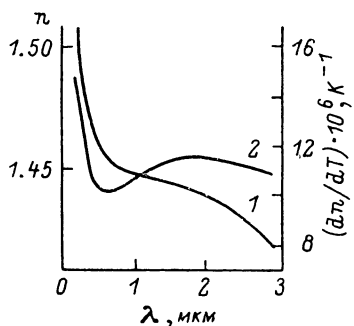


Рис. 4.9. Зависимость показателя преломления (1) и его температурного коэффициента (2) от длины волны [263].

показал, что указанная зависимость практически полностью воспроизводит соответствующую зависимость для плотности (ср. рис. 4.4). Однако по абсолютной величине влияние структурной температуры на показатель преломления оказывается очень слабым по сравнению с влиянием температуры или длины волны излучения: при увеличении  $T_f$  от 1100 до 1600 °C  $n$  снижается на  $3 \cdot 10^{-4}$ .

Всякое изменение плотности влечет за собой изменение  $n$ . Влияние уплотнения стекла на его показатель преломления описывается уравнением [194]

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n^2} \left( \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \right),$$

где  $\alpha$  — поляризуемость;  $\Delta n$ ,  $\Delta V$  и  $\Delta \alpha$  — изменения показателя преломления, объема и поляризуемости соответственно, вызванные уплотнением. Разные виды уплотнения могут по-разному влиять на  $\Delta V$  и  $\Delta \alpha$ . Так, при гидростатическом уплотнении  $\Delta \alpha / \alpha = -0.34 (\Delta V / V)$ , при уплотнении нейтронным облучением

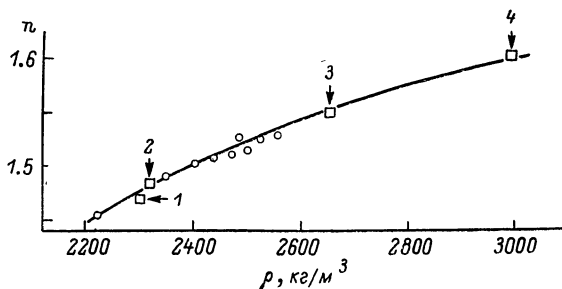


Рис. 4.10. Взаимосвязь показателя преломления и плотности у различных модификаций кремнезема [266].

1 — тридимит; 2 — кристобалит; 3 — кварц; 4 — коэзит. Кругами обозначены исходное и уплотненные стекла.

(см. главу 5)  $\Delta \alpha / \alpha = -0.15 (\Delta V / V)$ . Поэтому для разных видов уплотнения зависимости показателя преломления от плотности различаются между собой [194]. Что касается влияния остаточного уплотнения, вызванного давлением, на  $n$ , то во всех случаях  $n$  возрастает с ростом  $\rho$  [163, 191, 327], при этом на единую зависимость  $n$  от  $\rho$  (рис. 4.10) укладываются не только все уплотненные стекла, но и все кристаллические модификации кремнезема [266].

Значения показателя преломления паросинтетического кварцевого стекла (Corning 7940) при 20 °C [341]

$\lambda$ , нм	$n$	$\lambda$ , нм	$n$
667.8 (He)	1.45607	480.0 (Cd)	1.46350
643.8 (Cd)	1.45670	471.3 (He)	1.46406
587.6 (He)	1.45846	467.8 (Cd)	1.46429
508.6 (Cd)	1.46186	435.8 (Hg)	1.46669
501.6 (He)	1.46224	404.7 (Hg)	1.46962

### 4.3. Деформационные свойства (упругость, механическая релаксация и вязкость)

#### 4.3.1. Основные определения и уравнения

В настоящем параграфе будут рассмотрены закономерности, характеризующие поведение кварцевого стекла под воздействием механических сил. Откликом любого вещества на воздействие механической силы является деформация. Разнообразные свойства, определяющие характер и интенсивность деформации вещества под действием на него единичных усилий, находятся обычно в тесной взаимосвязи друг с другом и могут быть объединены термином «деформационные свойства», хотя термин этот пока что отнюдь не стал общепринятым. Механические силы, воздействующие на систему, могут изменяться по сколь угодно сложным законам. При этом в функциональной связи отклика (деформации) с механическим возбуждением значительную роль играет временной фактор. В общем виде такая связь описывается интегродифференциальным уравнением Больцмана (см., например, [136]). В настоящем разделе мы ограничимся обсуждением наиболее простых случаев. К ним относятся: 1) деформация под действием постоянной силы; 2) действие изменяющейся во времени силы, обеспечивающей сохранение постоянства деформации; 3) действие синусоидально изменяющейся деформации. Рассмотрим эти три случая более подробно.

1. При простейшей форме механического возбуждения — постоянном во времени сдвиговом усилии — деформация характеризуется углом сдвига  $\gamma$  (в радианах), определяющим искажение прямого угла между плоскостями, по которым действуют касательные напряжения. На рис. 4.11 изображено изменение сдвиговой деформации во времени после подачи постоянного сдвигового напряжения, а потом после его снятия. Хорошо видно, что общая деформация образца может быть разделена на три вида. Мгновенная упругая (обратимая) деформация  $\gamma_{in}$  характеризует мо-



ментальную реакцию вещества на приложенное к нему напряжение. Замедленно-упругая деформация  $\gamma_d$  тоже обратима, но протекает во времени. Третий вид деформации — так называемая вязкая деформация  $\gamma_\eta$ . Она необратима. В простейшем случае все три вида деформации прямо пропорциональны величине действующего напряжения. Замедленно-упругая деформация всегда может быть описана некоторой суммой экспонент (в пределе — одной экспонентой). Изложенные закономерности могут быть записаны в виде следующего уравнения:

$$\gamma = \gamma_{in} + \gamma_d + \gamma_\eta = \frac{\sigma_s}{G_{in}} + \frac{\sigma_s}{G_d} \left[ 1 - \sum_{i=1}^n g_{\gamma i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\gamma i}}\right) \right] + \frac{\sigma_s}{\eta} t, \quad (4.2)$$

где  $\sigma_s$  — напряжение сдвига;  $G_{in}$  — мгновенный модуль сдвига;  $G_d$  — замедленно-упругий модуль сдвига;  $t$  — время,  $\tau_{\gamma i}$  — время релаксации\* для  $i$ -го слагаемого суммы экспонент, описывающей замедленно-упругую деформацию;  $n$  — общее число экспонент,  $g_{\gamma i}$  — весовой коэффициент, характеризующий относительный вклад в эту деформацию  $i$ -й экспоненты (естественно, что  $\sum_{i=1}^n g_{\gamma i} = 1$ );  $\eta$  — коэффициент пропорциональности между величиной напряжения и скоростью вязкой деформации, называемой коэффициентом вязкости или просто вязкостью.

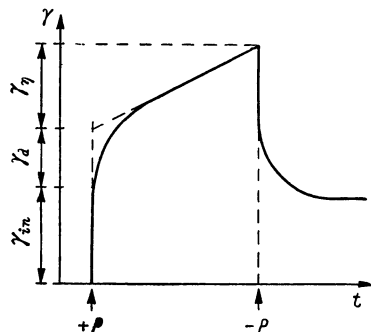


Рис. 4.11. Общий характер изменения деформации вязкого тела во времени после подачи (+P) и снятия (−P) сдвигового усилия.

2. При «мгновенном» (предельно быстром) приложении внешнего усилия к образцу и закреплении возникшей при этом деформации

в образце возникают напряжения, которые в общем случае постепенно уменьшаются (релаксируют). Поскольку взаимное расположение частиц при этом изменяется, свойства, характеризующие условия релаксации напряжений, также следует относить к деформационным. Для напряжений, возникающих при сдвиге,

$$\frac{\sigma_s(t)}{\sigma_s(0)} = \sum_{i=1}^n g_{\sigma i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\sigma i}}\right), \quad (4.3)$$

\* Релаксацией называется приближение к равновесному состоянию системы, выведенной из этого состояния. Время релаксации — время, за которое степень неравновесности системы уменьшается в  $e$  раз. Некоторые авторы процессы, подобные замедленно-упругой деформации, называют не релаксационными, а ретардационными. Мы здесь этими терминологическими тонкостями будем пренебрегать.

где  $\sigma_s(0)$  — напряжение в момент завершения деформирования образца, а  $\sigma_s(t)$  — напряжения в момент времени  $t$ ;  $g_{\gamma i}$  и  $\tau_{\gamma i}$  имеют тот же смысл, что и аналогичные обозначения в уравнении (4.2). Как показано де Бастом и Жилиром [170] и затем подтверждено в ряде более поздних исследований, с точностью, достаточной для решения подавляющего большинства практических задач, выражения, входящие в уравнения (4.2) и (4.3), могут быть аппроксимированы следующим образом:

$$\sum_{i=1}^n g_{\gamma i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\gamma i}}\right) \approx \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{\gamma}}\right)^{b_{\gamma}}\right], \quad (4.4)$$

$$\sum_{i=1}^n g_{\sigma i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\sigma i}}\right) \approx \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{\sigma}}\right)^{b_{\sigma}}\right], \quad (4.5)$$

где для большинства исследованных до сих пор случаев  $0.5 \leq b_{\gamma} \leq 0.55$  и  $0.5 \leq b_{\sigma} \leq 0.55$ . Значения  $\tau_{\gamma}$  и  $\tau_{\sigma}$  изменяются с изменением температуры пропорционально вязкости, причем в среднем  $\eta/\tau_{\gamma} \approx 2 \cdot 10^{11}$  Па, а  $\eta/\tau_{\sigma} \approx 3 \cdot 10^{11}$  Па (см. например, [117]). Иногда выражения (4.4) и (4.5) называются соответственно функцией деформации и функцией релаксации.

3. При подаче на образец напряжения или деформации, меняющихся во времени по синусоидальному закону, соотношение возбуждения и отклика наиболее наглядно изображается с использованием векторных диаграмм. В случае, если вещество ведет себя как чисто упругое тело (т. е. если в пределах погрешности измерений за время  $t$ , равное полупериоду применяемых колебаний, ролью второго и третьего слагаемых в уравнении (4.2) можно пренебречь), направления на векторной диаграмме, отвечающие возбуждению и отклику (например, напряжению и деформации), различаются на  $90^\circ$ . В этом случае поглощения веществом энергии источника не происходит. Если же, как это обычно бывает, временным фактором в деформации пренебречь нельзя, отклик по фазе отстает от возбуждения на угол  $\varphi < 90^\circ$  (рис. 4.12). Чем больше разность  $\delta = 90^\circ - \varphi$ , тем больше энергии источника, вызывающего в образце механические колебания, поглощается образцом и идет на его нагревание:

$$W_{\pi} = 2\pi W \operatorname{tg} \delta,$$

где  $W_{\pi}$  — поглощенная образцом энергия;  $W$  — общая колебательная энергия, подводимая к образцу. Поэтому угол  $\delta$  носит название угла потерь (в рассматриваемом случае механических потерь). Величина, обратная тангенсу этого угла, носит название добротности  $Q$ . Тангенс угла потерь пропорционален так называемому логарифмическому декременту затухания  $\lambda$ , характеризующему уменьшение амплитуды свободных колебаний, связанное с механическими потерями в образце:

$$\lambda = \ln(A_n/A_{n+1}),$$

где  $A_i$  — амплитуда  $i$ -го колебания. Явление механических потерь чаще всего носит в литературе название «внутреннее трение». Приводим соотношения между упомянутыми выше характеристиками внутреннего трения:

$$\operatorname{tg} \delta = Q^{-1} = \lambda/\pi.$$

Теория деформационных свойств вещества в настоящее время очень хорошо разработана (см., например, [136, 170, 221]). Она, в частности, позволяет, зная набор характеристик, определяющих отклик вещества на какой-либо один из четырех видов возбуждения

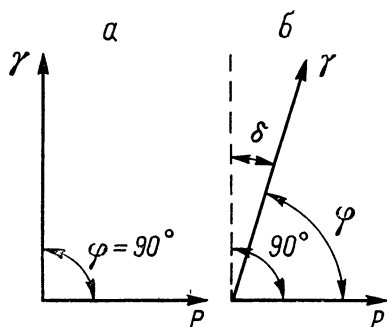


Рис. 4.12. Круговые диаграммы напряжения и деформации при подаче синусоидального напряжения на упругое (а) и вязкоупругое (б) тела.

(постоянное напряжение, синусоидальное напряжение, постоянная деформация и синусоидальная деформация), рассчитать отклики на все другие виды деформации. Здесь мы упомянем об одном результате этой теории, важном для дальнейшего. Чем меньше вязкость, тем больший вклад вносит это свойство во внутреннее трение при синусоидальном изменении напряжения. При вязкостях, меньших чем  $\sim 2 \cdot 10^{10}$  Па·с, вкладом замедленно-упругой деформации во внутреннее трение можно вообще прене-

бречь и рассчитывать характеристики внутреннего трения по уравнению типа

$$\operatorname{tg} \delta = G/\omega\eta,$$

где  $\omega$  — круговая частота синусоидальных колебаний.

В случае же синусоидального изменения деформации при непрерывном снижении вязкости величина внутреннего трения переходит через максимум при вязкости  $\eta \approx 10^{10}/\omega$  Па·с.

До сих пор речь шла исключительно о деформации сдвига. В чистом виде с деформацией сдвига приходится иметь дело при закручивании стержня. Помимо сдвига, наиболее простыми видами деформаций являются деформации всестороннего растяжения и сжатия. Более сложные виды деформации — продольного одноосного растяжения или сжатия — представляют собой наложение деформаций сдвига и всестороннего растяжения или сжатия. При деформации изгиба часть образца испытывает деформацию сжатия, а часть — растяжения.

В соответствии с видом деформации упругие свойства вещества характеризуются модулем сдвига  $G$ , модулем объемного сжатия  $K$ , модулем Юнга  $E$  и коэффициентом Пуассона  $\mu$ :

$$G = \sigma_s/\gamma, \quad K = \sigma/\Delta, \quad E = \sigma/\varepsilon, \quad \mu = \varepsilon'/\varepsilon,$$

где  $\sigma$  — нормальное напряжение;  $\Delta$  — относительное изменение объема;  $\varepsilon$  и  $\varepsilon'$  — относительные изменения линейного размера в направлении действия одноосного усилия и в направлении, перпендикулярном действию этого усилия. Рассмотренные величины связаны между собой следующими соотношениями:

$$G = \frac{E}{2(1+\mu)}, \quad K = \frac{E}{3(1-2\mu)}, \quad E = \frac{9KG}{3K+G}. \quad (4.6)$$

Нередко при описании упругих характеристик вещества применяют также понятие сжимаемости  $\chi=1/K$ .

В целом описанные выше для сдвига закономерности деформации сохраняются и при упругих видах деформации. Приведем в качестве примера соответствующее уравнение для описания деформации при постоянном одноосном напряжении (ср. уравнение (4.2)):

$$\varepsilon = \varepsilon_{in} + \varepsilon_d + \varepsilon_\eta = \frac{\sigma}{E_{in}} + \frac{\sigma}{E_d} \left[ 1 - \sum_{i=1}^n g_{\varepsilon i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\varepsilon i}}\right) \right] + \frac{\sigma}{3\eta} t. \quad (4.7)$$

Смысл всех индексов тот же, что и для сдвиговой деформации.

Скорость распространения упругой деформации определяется скоростью распространения акустических волн — поперечной  $c_t = \sqrt{G/\rho}$  и продольной  $c_l = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1-\mu}{(1+\mu)(1-2\mu)}}$ . Влияние тем-

пературы, давления, примесей и облучения на акустические свойства кварцевых стекол рассмотрено в обзоре [68].

В заключение данного параграфа следует упомянуть об одном важном в практическом отношении явлении — фотоупругости, проявляющемся в виде двойного лучепреломления. При действии одноосного напряжения на прозрачные изотропные тела возникает оптическая анизотропия, сопровождающаяся появлением разности хода  $\Delta$  обыкновенного и необыкновенного лучей, пропорциональной приложенному напряжению:

$$\Delta = 0.98 \cdot 10^6 \cdot c d \sigma,$$

где  $\Delta$  — разность хода, нм;  $\sigma$  — напряжение, Па;  $d$  — толщина, мм;  $c$  — фотоупругая постоянная в брьюстерах (1 брьюстер =  $10^{-14}$  Па $^{-1}$ ). Для кварцевого стекла в видимой области спектра  $c \approx 3.6$  брьюстера [102]. Измеряя на поляриметре величину разности хода  $\Delta$ , можно легко рассчитать величину напряжения в стекле  $\sigma$ .

Рассмотрим теперь последовательно основные экспериментальные данные по деформационным свойствам кварцевого стекла.

#### 4.3.2. Вязкость

Вязкость является важнейшим свойством стекла, она определяет особенности технологии производства стекла, режимы формования и отжига, устойчивость изделий из стекла к необратимой деформации при их использовании в области высоких температур,

время протекания процессов релаксации структуры и напряжения, замедленно-упругой деформации и необратимой деформации. Для того чтобы иметь возможность установить связь между временем и температурой вышеперечисленных процессов, необходимо знать температурную зависимость вязкости.

Результаты работ [238, 332], с одной стороны, и работы [48] — с другой, свидетельствуют о том, что вязкость стеклообразного кремнезема в широком интервале температур (1200—2480 °C) достаточно хорошо описывается простой экспоненциальной зависимостью аррениусовского типа:

$$\eta = \eta_0 \exp \left( -\frac{E_\eta}{RT} \right), \quad (4.8)$$

где  $\eta_0$  — постоянная;  $E_\eta$  — энергия активации вязкого течения.

Вязкость стеклообразного кремнезема сильно зависит от исходных сырьевых материалов, особенностей получения и тепловой обработки и может меняться в очень широких пределах (в области размягчения — в пределах трех порядков). Обзор опубликованных работ по вязкости кварцевых стекол содержится в [71].

Т а б л и ц а 4.4

Зависимость вязкости стеклообразного кремнезема от состава и концентрации примесей [75]

Примесь	Содержание примесей, мол. %		$\lg (\eta_{1200^\circ \text{C}}, \text{Па} \cdot \text{с})$	$E_\eta, \text{кДж/моль}$	$-\lg (\eta_0, \text{Па} \cdot \text{с})$
	синтез	анализ			
$\text{Na}_2\text{O}$	0	$2.1 \cdot 10^{-4} (+1.9 \cdot 10^{-4} \text{ K}_2\text{O})$	11.8	600	9.5
	0	$9.1 \cdot 10^{-4} (+2.4 \cdot 10^{-4} \text{ K}_2\text{O})$	10.9	544	8.4
	0.5	0.06	7.6	527	11.2
	1.0	0.10	7.1	527	11.7
	0.5	0.11	7.0	527	11.8
	1.0	0.52	6.0	527	12.8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.05	0.07 $(+8 \cdot 10^{-4} \text{ R}_2\text{O})$	12.3	620	9.7
	0.6	$(+13 \cdot 10^{-4} \text{ R}_2\text{O})$	11.7	620	10.3
	—	2.3	11.0	611	10.7
	—	3.2	10.6	645	12.3
	4.2	$3.5 (+50 \cdot 10^{-4} \text{ R}_2\text{O})$	10.5	649	12.5
	6.1	6.1	9.9	686	14.5
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0.2	— $(+49 \cdot 10^{-4} \text{ R}_2\text{O})$	12.2	611	9.5
	0.3	— $(+40 \cdot 10^{-4} \text{ R}_2\text{O})$	12.1	607	9.4
	1.0	—	11.4	594	9.4
ОН *	—	0.0001	12.1	624	10.0
	—	0.01	11.7	600	9.5
	—	0.20	10.9	510	9.4
	—	0.45	10.6	481	9.4

\* Стекла с переменным количеством групп ОН (от 0.0001 до 0.2 мол. %) получались переплавкой в вакууме порошка парасинтетического стекла, содержащего 0.45 мол. % групп ОН и  $1 \cdot 10^{-4}$  мол. % примесей металлов.

Из немногочисленных попыток установить зависимость между составом примесей в стеклообразном кремнеземе и вязкостью следует отметить ранние работы [183, 234, 351]. В [183] исследовалось влияние на вязкость стекол типа I добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (от 0.1 до 0.55 мол. %). Было показано, что введение 0.1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стеклообразный кремнезем повышает вязкость примерно на порядок. В работе не приведен состав остальных примесей в стекле и не вскрыты причины обнаруженного повышения вязкости. В работах [234, 351] сравнивалась вязкость стекол, содержащих различное количество структурной воды. Было установлено, что с повышением концентрации групп ОН вязкость кварцевого стекла снижается. На этом основании был сделан вывод о решающем влиянии структурной воды на вязкость стеклообразного кремнезема. Однако в рассматриваемых работах сопоставлялись стекла, полученные принципиально различными способами (стекла типов I, II и III — в [234], типов I и II — в [351]), в них не рассматривались какие-либо другие примеси, помимо групп ОН, и не учитывалась возможность сильного влияния этих примесей на вязкость. Поэтому выводы авторов о решающем влиянии структурной воды на вязкость стеклообразного кремнезема нельзя признать строго обоснованными. Систематическое исследование влияния примесей  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и групп ОН на вязкость стеклообразного кремнезема проведено в [75]. Данные этой работы представлены в табл. 4.4 и на рис. 4.13. Из полученных в [75] результатов следует, что наиболее сильным фактором, влияющим на вязкость стеклообразного кремнезема, является содержание щелочных примесей. Зависимость вязкости стеклообразного кремнезема (при температуре 1200 °C) от концентрации примесей  $\text{Na}_2\text{O}$  (при пренебрежимо малом содержании других примесей) в широкой области концентрации —  $2 \cdot 10^{-4}$ —0.5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  — описывается выражением

$$\lg \eta_{1200^\circ\text{C}} = 5.2 - 2.0 \lg C_{\text{Na}_2\text{O}}, \quad (4.9)$$

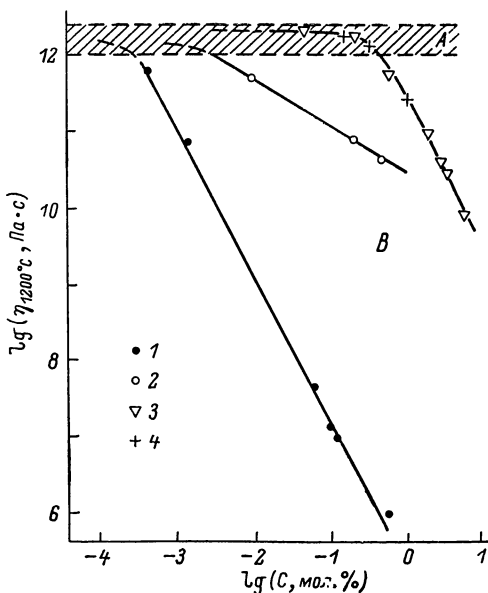


Рис. 4.13. Зависимость вязкости стеклообразного кремнезема (при  $T=1200^\circ\text{C}$ ) от содержания примесей.

1 —  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 2 — группы ОН; 3 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4 —  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . А — область «собственных» значений вязкости; В — область «примесной» вязкости.

где  $\eta$  выражена в паскаль-секундах,  $C_{\text{Na}_2\text{O}}$  — в молярных процентах. В этой же работе было показано, что зависимость вязкости от концентрации структурной воды намного слабее и может быть описана выражением

$$\lg \eta_{1200^\circ \text{C}} = 10.5 - 0.6 \lg C_{\text{ОН}}. \quad (4.10)$$

Таким образом, в первом приближении вязкость стеклообразного кремнезема обратно пропорциональна квадрату концентрации щелочных примесей.

Примеси оксидов элементов третьей группы —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  — в области концентраций от 0 до  $\sim 0.3$  мол. % практически не оказывают влияния на вязкость и лишь при более высоких концентрациях (когда их нельзя уже рассматривать в качестве примеси) они значительно снижают вязкость стекла.

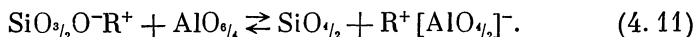
Для каждого вида примеси существует некоторая пороговая концентрация, ниже которой примесь уже не оказывает существенного влияния на вязкость. При концентрации примеси ниже пороговой вязкость стеклообразного кремнезема будет определяться природой химических связей  $\text{Si}-\text{O}$ . Таким образом, имеют место две области текучести стеклообразного кремнезема — область собственной текучести (при содержании примесей ниже пороговой концентрации), обусловленная природой кремнекислородной сетки, и область примесной текучести, определяемая концентрацией тех или иных примесей. Собственная текучесть кремнезема ограничивает верхний предел значений вязкости кварцевых стекол. Для температуры  $1200^\circ \text{C}$  этот предел равен  $\sim 10^{12.3}$  Па·с. Область примесной текучести при  $1200^\circ \text{C}$  лежит ниже значений  $10^{12.0}$  Па·с (область  $10^{12.3} - 10^{12.0}$  является переходной). Из (4.9) и (4.10) можно оценить пороговые значения концентрации примесей  $\text{R}_2\text{O}$  и групп  $\text{ОН}$ , равные соответственно  $1.5 \cdot 10^{-4}$  мол. %  $\text{R}_2\text{O}$  и  $3 \cdot 10^{-3}$  мол. %  $\text{ОН}$ . Пороговая концентрация примесей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  равняется примерно 0.3 мол. %.

Обсуждавшиеся выше закономерности влияния примесей на вязкость стеклообразного кремнезема относятся лишь к стеклам, содержащим один доминирующий вид примеси. Промышленные кварцевые стекла, как правило, содержат в соизмеримых количествах несколько видов примесей, например примеси алюминия и щелочей. Совместное влияние таких примесей на вязкость существенно отличается от индивидуального влияния каждой из них. Это легче всего проследить на сочетании примесей  $\text{R}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{R}_2\text{O} + \text{Ga}_2\text{O}_3$ . Из данных табл. 4.4 следует, что стекла с добавками 0.05  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0.2 и 0.3  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  содержат заметное количество щелочных примесей, которые, казалось бы, должны сильно снижать вязкость стекла. Однако, как видно из данных таблицы, в присутствии избыточного количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  щелочные примеси не оказывают никакого влияния на вязкость.

В стеклообразном кремнеземе примеси щелочных металлов могут находиться в различных структурных состояниях: входить в состав структурных групп  $\text{SiO}_2/\text{O}^-\text{R}^+$ , в состав комплексов

типа  $R^+[MO_{1/2}]^-$  (где  $M — B, Al, Ga$ ), находиться в восстановленном состоянии в виде атомов —  $R^0$ . На вязкость оказывают влияние лишь примеси, связанные с немостиковыми атомами кислорода (в структурных группах  $SiO_{3/2}O^-R^+$ ). Примеси щелочных металлов, входящие в состав комплекса  $R^+[MO_{1/2}]^-$ , или в виде  $R^0$  (а следовательно, не вызывающие разрыва кремнекислородной сетки) не влияют на вязкость. В [72] предложен подход к оценке вязкости стеклообразного кремнезема по содержанию примесей  $R_2O$  и  $Al_2O_3$ . Ниже мы кратко изложим основные принципы этого подхода.

В расплаве кремнезема, содержащем примеси  $R_2O$  и  $Al_2O_3$ , устанавливается равновесие между щелочными примесями, связанными с кремнекислородной сеткой и связанными в алюминатный комплекс. Это равновесие можно записать в виде



В области малых концентраций примесей ( $\leq 0.1$  мол. %) коэффициенты активностей компонентов реакции (4.11) можно принять близкими к единице, поэтому константу равновесия этой реакции можно выразить через концентрации

$$K = \frac{C_{SiO_{1/2}} C_{R^+[AlO_{1/2}]^-}}{C_{SiO_{3/2}O^-R^+} C_{AlO_{3/4}}}. \quad (4.12)$$

Зная величину константы равновесия  $K$ , на основании брутто-концентраций примесей  $R_2O$  и  $Al_2O_3$  в стекле легко рассчитать концентрацию примесей щелочных металлов и алюминия, находящихся в том или ином структурном состоянии. В свою очередь величину  $K$  можно оценить, если известна брутто-концентрация  $R_2O$  и  $Al_2O_3$  и концентрация структурных групп  $SiO_{3/2}O^-R^+$ , которую можно рассчитать на основании вискозиметрических данных (см. уравнение (4.9)), учитывая, что

$$C_{SiO_{3/2}O^-R^+} = 2 \cdot 10^{(5.2 - \lg \eta_{1200^\circ C})/2}, \\ K = \frac{10^2 (2C_{R_2O} - 2 \cdot 10^{(5.2 - \lg \eta_{1200^\circ C})/2})}{2 \cdot 10^{(5.2 - \lg \eta_{1200^\circ C})/2} (2C_{Al_2O_3} - 2C_{R_2O} + 2 \cdot 10^{(5.2 - \lg \eta_{1200^\circ C})/2})}. \quad (4.13)$$

Относительную долю  $\alpha$  щелочных ионов, связанных с немостиковыми атомами кислорода, можно рассчитать по уравнению [72]

$$\alpha = \frac{C_{SiO_{3/2}O^-R^+}}{C_{R_2O}} = \frac{1-Q}{2} - \frac{25}{C_{R_2O}K} + \sqrt{\left(\frac{25}{C_{R_2O}K} + \frac{Q+1}{2}\right)^2 - Q}, \quad (4.14)$$

где  $Q = C_{Al_2O_3}/C_{R_2O}$ .

Из (4.14) видно, что  $\alpha$  определяется произведением  $C_{R_2O}K$ , т. е. при  $Q \geq 1$  будет тем меньше, чем выше брутто-концентрация щелочных примесей и чем больше значения  $K$  (рис. 4.14).



Так как вязкость стеклообразного кремнезема не зависит от концентрации структурных групп  $\text{AlO}_{3/2}$  и  $\text{R}^+[\text{AlO}_{3/2}]^-$  и практически полностью определяется концентрацией структурных групп  $\text{SiO}_2\text{O}^-\text{R}^+$ , то, зная последнюю и подставляя ее в (4.9), легко рассчитать вязкость по уравнению [73, 74]

$$\lg \eta_{1200^\circ\text{C}} = 4.9 - 2 \left[ C_{\text{R}_2\text{O}} - C_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \frac{50}{K} + \sqrt{\left( C_{\text{R}_2\text{O}} + C_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \frac{50}{K} \right)^2 - 4C_{\text{R}_2\text{O}}C_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right]. \quad (4.15)$$

В [72] на основании экспериментальных данных по вязкости серии стекол, содержащих примеси алюминия и щелочных металлов, по уравнению (4.13) была оценена величина  $K$ , которая оказалась равной  $2.5 \cdot 10^4$ . С учетом этого значения  $K$  по уравнению (4.15) можно рассчитать положение изоком в зависимости от концентраций примесей  $\text{R}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стеклообразном крем-

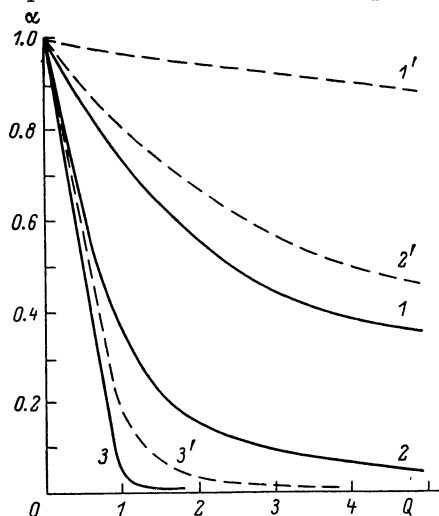


Рис. 4.14. Зависимость доли примесей щелочных ионов, связанных с немостиковым атомом кислорода, от содержания примесей  $\text{M}_2\text{O}_3$ .

Цифры без штрихов —  $\text{M}=\text{Al}$ ; цифры со штрихами —  $\text{M}=\text{B}$ .  $\text{R}_2\text{O}$ , моль. %: 1, 1' — 0.001; 2, 2' — 0.01; 3, 3' — 1.0.

неземе (рис. 4.15). На этом же рисунке точками обозначены экспериментальные данные из [72]. Видно, что наблюдается вполне разумное соответствие. Таким образом, при заданной концентрации щелочных примесей вязкость кварцевого стекла будет определяться содержанием примеси алюминия (величиной  $Q$ ). На рис. 4.16 показаны рассчитанные по (4.15) зависимости вязкости от  $Q$  для различных значений концентрации щелочных примесей. На этом же рисунке нанесены экспериментальные данные из [72, 173] для концентрации щелочных примесей  $\sim (15 \pm 2) \cdot 10^{-4}$  мол. %. Как видно, для достижения предельных значений вязкости ( $\sim 10^{12}$  Па·с) необходимо, чтобы концентрация примесей алюминия в несколько (4—7) раз превышала концентрацию щелочных ионов.

По всей вероятности, изложенный подход применим для объяснения влияния на вязкость стеклообразного кремнезема не только примесей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но и ряда других примесей, способных связы-

вать щелочные примеси в комплекс:  $B_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$  и т. п. Для оценки вязкости таких стекол и расчета изоком в этом случае необходимо знать величину константы равновесия  $K$  процесса образования и распада соответствующего комплекса. Последняя может быть оценена, если известна вязкость соответствующих стекол в области примесной (щелочной) текучести при концентрации  $M_2O_3$  ниже пороговой ( $\leq 0.3$  мол. %). В [73] таким способом оценена константа равновесия процесса образования щелочно-борат-

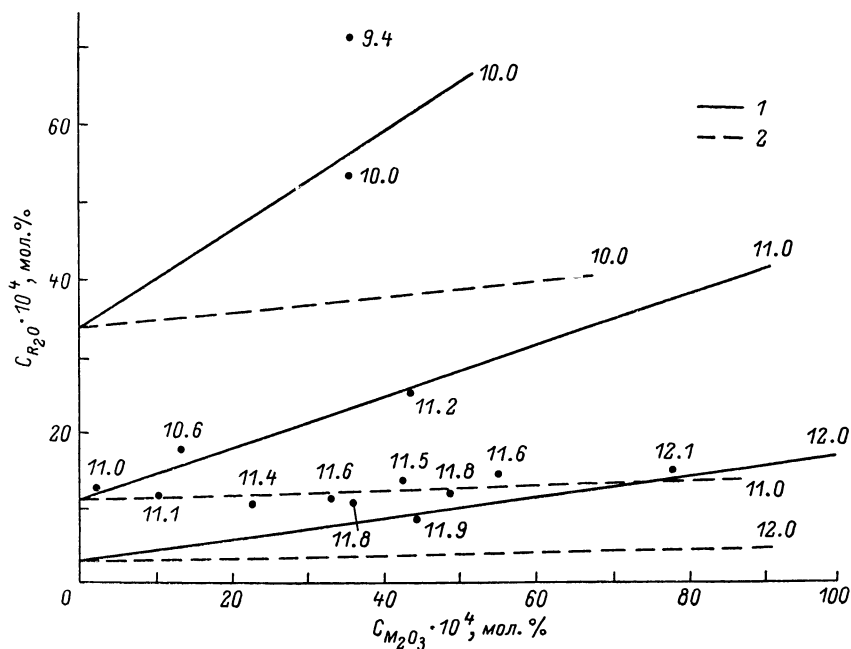


Рис. 4.15. Положение изоком в зависимости от содержания примесей в стеклообразном кремнеземе.

1 —  $M=Al$ ; 2 —  $M=B$ . Цифры у кривых — вязкость при 1200 °С, Па·с. Точки и цифры у точек — экспериментальные данные [72].

ного комплекса  $R^+[BO_{1/2}]^-$   $K'=1.5 \cdot 10^3$ , т. е. она оказалась более чем на порядок ниже величины константы равновесия образования щелочно-алюминатного комплекса. Это свидетельствует о том, что комплексы  $R^+[BO_{1/2}]^-$  существенно менее прочны по сравнению с комплексами  $[R^+[AlO_{1/2}]]^-$ . Результатом этого должно являться существенно более слабое влияние  $B_2O_3$  на повышение вязкости стеклообразного кремнезема, содержащего щелочные примеси, по сравнению с  $Al_2O_3$ . На рис. 4.14 и 4.15 штриховыми линиями показаны расчетные значения  $\alpha$  и  $\lg \eta_{1200^\circ C}$  для примесей  $R_2O$  и  $B_2O_3$ . Как видно, примеси алюминия в силу большей прочности щелочно-алюминатного комплекса намного эффективнее связывают щелочные ионы и тем самым эффективнее повышают вязкость стеклообразного кремнезема, содержащего примеси ще-

лочных металлов, по сравнению с примесями бора. Эти выводы подтверждаются известным экспериментальным фактом резкого повышения вязкости кварцеидного стекла (состав:  $\sim 96\%$   $\text{SiO}_2$ ,  $\sim 4\%$   $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\sim 0.1\%$   $\text{Na}_2\text{O}$ ) при введении в него небольших количеств  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [1].

Введение примесей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стеклообразный кремнезем, не содержащий щелочных примесей, не вызывает повышения его вязкости.

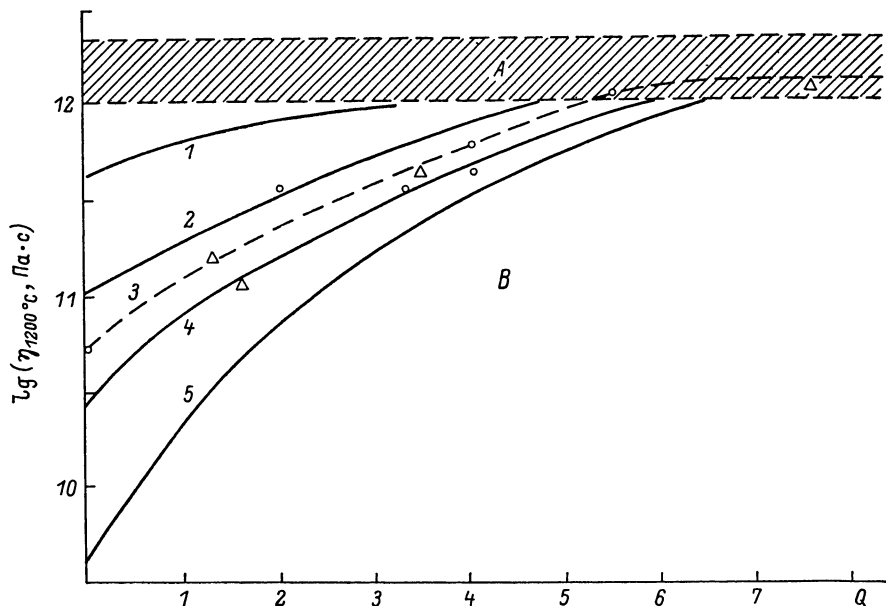


Рис. 4.16. Зависимость вязкости стекол от содержания примесей щелочных металлов и алюминия.

Кривые — расчетные значения вязкости для стекол с различным содержанием  $\text{R}_2\text{O}$  (моль. %  $\cdot 10^4$ ): 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20; 5 — 50. Круги и треугольники — экспериментальные данные [72] и [173] соответственно для  $c_{\text{R}_2\text{O}} = (15 \pm 2) \cdot 10^{-4}$  моль. %.

А — область «собственных» значений вязкости; В — область «примесной» вязкости.

Так, введение до нескольких десятых долей процента  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в паросинтетические стекла, содержащие  $\sim 1$  мол. % групп ОН и сотые доли мол. % Cl, практически не влияет на вязкость. При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вязкость паросинтетического стекла начинает снижаться (рис. 4.17).

В отличие от чистых стекол, полученных частичной дегидратацией паросинтетического стекла, вязкость газонаплавленных стекол практически не зависит от концентрации структурной воды [71] и определяется содержанием примесей щелочных металлов и алюминия. Это, в частности, подтверждается данными табл. 4.5.

Окислительно-восстановительные условия плавки оказывают сильное влияние на вязкость стекол первого типа [85]. В табл. 4.6 приведены данные из [85] по вязкости стекол, наплавленных в различных окислительно-восстановительных условиях. Из дан-

Таблица 4.5

**Влияние примесей  $R_2O$ ,  $OH$  и  $Al_2O_3$  на вязкость  
газонаплавленных стекол**

Исходный сырьевой материал	Содержание примесей $\cdot 10^4$ , мол. % по анализу			$\lg \eta_{1200} \text{ } ^\circ C$	
	$R_2O$	$Al_2O_3$	$OH$	расчет по (4.15) *	экспери- мент
Искусственный кварц	10.7	35	1200	11.8	11.8
	12.8	42	1300	11.7	11.5
	25.1	42	1370	11.0	11.2
	27.5	44	1400	10.9	11.0
Гранулированный кварц (глу- боко обогащенный)	10.4	22	1570	11.5	11.4
Бразильский горный хрусталь	12.0	48	1060	11.8	11.8
	14.2	28	1250	11.4	11.6
Восточно-сибирский горный хрусталь	65.0	300	1220	11.6	11.6

\* Расчет по (4.10) для всех стекол дает значение  $\eta_{1200} \text{ } ^\circ C = 10^{11} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

Таблица 4.6

**Влияние примесей на вязкость стекол, наплавленных  
в вакуумных электропечах в восстановительных  
и нейтральных условиях**

Сырьевой материал	Условия * плавки	$C \cdot 10^4$ , мол. %		$\lg (\eta_{1200} \text{ } ^\circ C, \text{ Па} \cdot \text{с})$		$E_\eta$ , кДж/моль (экспери- мент)
		$R_2O$	$Al_2O_3$	расчет	экспери- мент	
Гранулированный жильный кварц	В	3.9	35	12.7	12.1	650
	Н	53.2	35	10.1	10.0	561
Искусственный кварц	В	2.7	17	12.6	12.0	650
	Н	11.0	10	11.2	11.1	578
Синтетический ди- оксид кремния	В	8.9	11	11.3	11.7	615
	Н	17.1	13.3	10.8	10.6	578

\* В — восстановительные, Н — нейтральные.

ных таблицы видно, что восстановительные условия синтеза способствуют повышению вязкости. Это связано по крайней мере с двумя обстоятельствами: во-первых, резким повышением летучести щелочных примесей при плавке в восстановительных условиях; во-вторых, с возможностью восстановления части щелочных примесей до атомов (в этом структурном состоянии щелочные примеси не влияют на вязкость).

Сильная зависимость вязкости стеклообразного кремнезема от содержания и структурного состояния щелочных примесей обуславливает высокую чувствительность этого свойства к технологическим условиям синтеза и термообработки стекла. Снижение содержания щелочных примесей в исходном сырьевом материале и создание условий, повышающих улетучивание щелочей во время плавки, способствуют повышению вязкости. Этому же способствует наличие в исходном сырьевом материале примесей алюминия, практически полностью наследуемых стеклом. В процессе формирования разнообразных изделий из кварцевого стекла (труб,

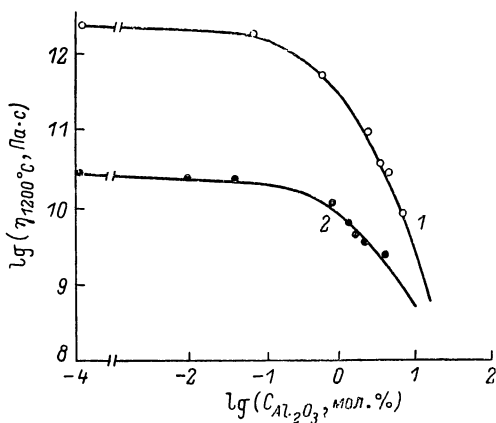


Рис. 4.17. Влияние концентрации  $Al_2O_3$  на вязкость кварцевых стекол.  
1 — электронаплавленные стекла; 2 — паросинтетические стекла.

штабиков, химической посуды и т. п.) кварцевое стекло разогревается до высокой температуры ( $1800\text{--}2000^\circ\text{C}$ ), при которой происходит дополнительное улетучивание щелочей (степень улетучивания тем выше, чем больше щелочных примесей содержится в исходном стекле). В результате этого наблюдается возрастание вязкости стекла после процесса формирования, которое может превышать порядок величины [71, 146].

При тепловой обработке кварцевых стекол в области температур размягчения и отжига их вязкость может изменяться. Такое изменение наблюдается в течение относительно большого промежутка времени (нескольких часов) при относительно низких значениях вязкости ( $\leq 10^{12}$  Па·с). Оно не связано с процессами структурной релаксации, так как для завершения последних при заданных значениях вязкости требуется значительно более короткое время (несколько минут). Характер изменения вязкости в процессе термообработки у разных стекол может быть разным: у электронаплавленных стекол восстановительного синтеза наблюдается рост вязкости во времени [85], у паросинтетических — снижение [74], вязкость газонаплавленных стекол и электронаплавленных стекол нейтрального синтеза практически не изменяется

в процессе длительной тепловой обработки [71] (рис. 4.18). Процесс повышения вязкости электронаплавленного стекла обратим: если блок термообработанного при низких температурах ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ) электронаплавленного стекла разогреть до высоких температур ( $\sim 1800^\circ\text{C}$ ) и быстро охладить, то стекло вновь будет иметь пониженную вязкость, которая снова будет возрастать при термообработке в области температур размягчения [85].

Вышеописанные эффекты, по-видимому, обусловлены изменением структурного состояния примесей в результате окислительно-восстановительных процессов, происходящих при термообработке

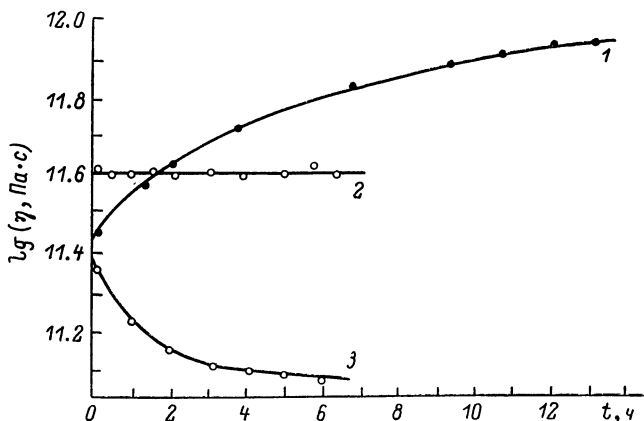
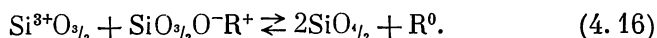


Рис. 4.18. Изменение вязкости различных кварцевых стекол при изотермической выдержке.

1 — стекло, наплавленное из искусственного кварца в вакууме, в графитовом тигле,  $T=1200^\circ\text{C}$ ; 2 — газонаплавленное стекло из искусственного кварца,  $T=1200^\circ\text{C}$ ; 3 — паросинтетическое стекло,  $T=1130^\circ\text{C}$ .

стекло [73] (см. главу 2). При быстром охлаждении расплава в нем замораживается высокотемпературное равновесие. Во время выдержки такого стекла в области более низких температур в течение некоторого времени устанавливается новое равновесие, при этом изменяется концентрация примесей, находящихся в различных структурных состояниях.

Процесс изменения вязкости при термообработке электронаплавленных стекол восстановительного синтеза связан со смещением окислительно-восстановительного равновесия (2. 21), которое применительно к щелочным примесям можно записать в виде [8, 85]



Смещение этого равновесия вправо сопровождается повышением вязкости, причем наблюдается количественное соответствие между уменьшением концентрации структурных групп  $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-\text{R}^+$  и повышением вязкости стекол, описываемое выражением (4. 9) [8]. Обратимость явления изменения вязкости после повторного нагрева стекла до  $1800^\circ\text{C}$  и быстрого его охлаждения свидетель-

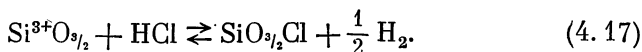
ствуется об обратимости реакции (4. 16): в области высоких температур она вновь смещается влево — в сторону образования частично восстановленных кремнекислородных групп и немостиковых атомов кислорода.

При наличии в стекле структурной воды реакция (4. 16) в процессе низкотемпературной обработки стекла не протекает, а структурные группы типа  $\text{Si}^{3+}\text{O}_{3/2}$  окисляются практически полностью за счет групп  $\text{OH}$  по реакции, обратной (2. 23).

Это обусловлено тем, что при протекании реакции, обратной (2. 23), образуется водород, который диффундирует к поверхности образца и необратимо удаляется из него (при термообработке в атмосфере, не содержащей водород). Удаление одного из участников реакции (2. 23) из системы приводит к смещению ее в сторону полного исчезновения одного из исходных «реагентов» — групп  $\text{Si}^{3+}\text{O}_{3/2}$  или групп  $\text{OH}$ . В таких условиях реакция (4. 16) может иметь место, лишь если  $C_{\text{Si}^{3+}\text{O}_{3/2}} > C_{\text{OH}}$ . В газонаплавленных стеклах концентрация групп  $\text{OH}$  много выше концентрации групп  $\text{Si}^{3+}\text{O}_{3/2}$  (расчет по [172] дает  $C_{\text{Si}^{3+}\text{O}_{3/2}} = 3 \cdot 10^{-3}$  мол. %, а  $C_{\text{OH}} \approx 0.1$  мол. %), поэтому смещение реакции (2. 23) влево почти не изменяет общей концентрации групп  $\text{OH}$ , в результате длительная обработка газонаплавленного стекла в области температур отжига и размягчения не оказывает влияния на его вязкость (рис. 4.18, 2).

Известно, что, помимо примесей щелочных металлов и структурной воды, вязкость стеклообразного кремнезема могут снижать примеси хлора [234] и фтора [120], однако количественно влияние этих примесей на вязкость не исследовано. Паросинтетические стекла содержат в своем составе несколько сотых долей массового процента примеси хлора [187]. Эта примесь, по-видимому, может находиться в стекле в различных структурных состояниях, например в виде структурных групп  $\text{SiO}_{3/2}\text{Cl}$ , оказывающих влияние на вязкость, и растворенного  $\text{HCl}$ , не влияющего на вязкость (существование растворенного в стекле  $\text{HCl}$  подтверждается его выделением из стекла при термообработке, что фиксируется масс-спектрометрическим методом [148]).

Одной из возможных причин снижения вязкости паросинтетического стекла при термообработке является смещение химического равновесия, сопровождающееся изменением структурного состояния примесей хлора [74]:



Из-за диффузионного удаления водорода из образца стекла в процессе термообработки реакция необратимо смещается вправо, в результате возрастает концентрация структурных групп  $\text{SiO}_{3/2}\text{Cl}$  и вязкость снижается (рис. 4.18, 3).

При обсуждении вязкости кварцевого стекла нельзя не отметить важное для практики обстоятельство: стекломасса больших

блоков кварцевого стекла обычно неоднородна по свойствам вообще и по вязкости в частности [71, 90]. Разброс значений вязкости различных участков стекла в пределах одного и того же блока связан с неодинаковостью физико-химических условий синтеза в пределах объема наплавляемого блока и невозможностью гомогенизации стекломассы в процессе наплавления.

Протекание процессов типа (4.16) и (4.17) в течение относительно длительного времени при термообработке стекла в области размягчения отражается как на абсолютных значениях вязкости, так и на ее температурной зависимости: если проводить измерение вязкости в динамическом режиме — в режиме нагревания, а затем и охлаждения с определенной скоростью, то из-за смещения равновесий типа (4.16) и (4.17) за время измерения данные по вязкости, полученные в режиме нагревания, могут не совпадать с данными, полученными в режиме последующего охлаждения. При этом у электронаплавленных стекол значения вязкости и энергии активации (наклон прямых в координатах  $\lg \eta - 1/T$ ), полученные при охлаждении, будут выше, чем при нагревании [85], а у парасинтетических стекол — ниже [74]. Возможность изменения энергии активации вязкого течения в низкотемпературной области необходимо учитывать при рассмотрении вопроса о температурной зависимости вязкости кварцевых стекол в широкой области температур [71]. Некоторые вопросы теории вязкого течения стеклообразного кремнезема рассмотрены в [138, 139].

#### 4.3.3. Изменение вязкости стекол в процессе структурной релаксации

Процесс структурной релаксации (см. раздел 2.7) стеклообразного кремнезема изучался по изменению плотности [184, 199] или вязкости [234, 236] образцов после изотермической выдержки. Результаты работ [184, 199, 234, 236, 241], обработанные в [86], обобщены в табл. 4.7.

Т а б л и ц а 4.7

Усредненные времена стабилизации  
кварцевых стекол по данным  
различных авторов

$\lg (\eta, \text{Па} \cdot \text{с})$	Время стабилизации, ч			
	исследования плотности		исследования вязкости	
	[199, 241]	[234]	[236]	[184]
13.5	2.5	50	3	135
11.7	0.04	15	0.05	24
10.2	0.0012	2	0.0015	6



Из табл. 4.7 видно, что данные работ [199, 236, 241], с одной стороны, и работ [184, 234] — с другой, различаются на 1—3 порядка. Следует подчеркнуть, что цитированные работы могут дать лишь самое общее представление о длительности стабилизации и содержащаяся в них информация недостаточна для расчета постоянных, знание которых необходимо при расчетах процесса структурной релаксации (ср. уравнение (2.30)).

В [100] были изучены закономерности изменения вязкости в режиме равномерного охлаждения со скоростью 3 К/мин. Для исключения побочных эффектов, связанных с влиянием изменения струк-

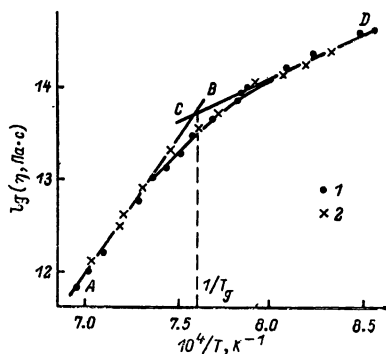


Рис. 4.19. Результаты измерения вязкости газонаплавленного стекла в режиме охлаждения со скоростью 3 К/мин.

1 и 2 — результаты для разных образцов, вырезанных из одного блока. АВ — равновесная вязкость; CD — «мгновенная» вязкость.

турного состояния примесей на вязкость, исследования проводились на газонаплавленном стекле, у которого таких эффектов не наблюдается (см. рис. 4.18). Типичные результаты изменения вязкости в режиме равномерного охлаждения представлены на рис. 4.19. Из данных [100] следует, что вязкость, соответствующая  $T_g$ , при скорости охлаждения 3 К/мин для различных газонаплавленных стекол колеблется в интервале  $10^{13.5}$ — $10^{12.6}$  Па·с, а доля структурной составляющей в величине энергии активации может колебаться от 16 до 50 %.

В [86, 89] проводилось исследование кинетики структурной релаксации газонаплавленных стекол методом вискозиметрии в режиме температурных скачков. Типичный режим проведения опытов показан на рис. 4.20. Как видно, одно и то же равновесное значение вязкости в процессе изотермической выдержки достигалось при подходе как со стороны более высоких, так и со стороны более низких структурных температур, причем равновесное значение вязкости при подходе со стороны более высокой структурной температуры (со стороны более низкой вязкости) достигается заметно быстрее, чем со стороны более низкой структурной темпера-

туры (рис. 4.21). При вискозиметрических исследованиях величина релаксационного параметра  $P$  равна

$$P = \frac{\lg \eta(t) - \lg \eta(\infty)}{\lg \eta(0) - \lg \eta(\infty)}, \quad (4.18)$$

где  $\lg \eta(\infty)$  — равновесное значение вязкости (точки  $E, G, B$  на рис. 4.20);  $\lg \eta(0)$  — начальное значение вязкости после темпе-

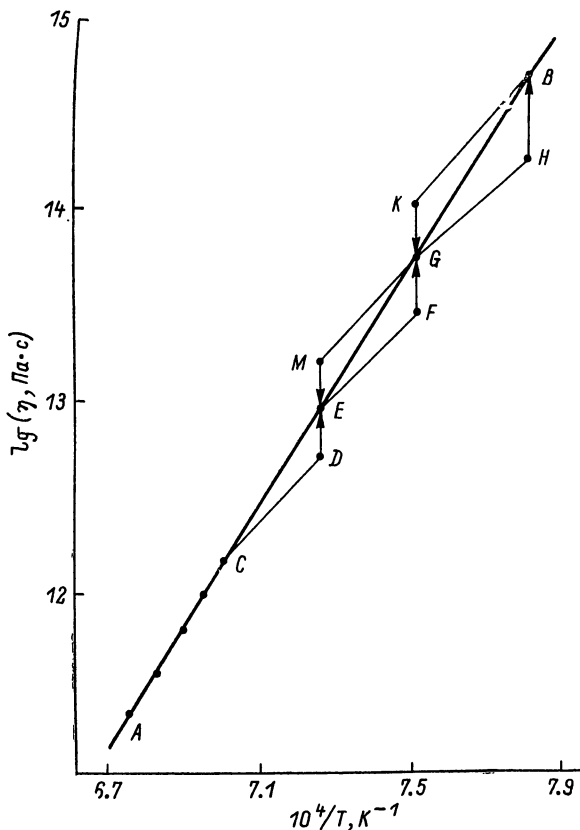


Рис. 4.20. Изменение вязкости при различных скоростях изменения температуры.

$AC$  —  $-3$ ;  $CD$  —  $-20$ ;  $DE$  —  $0$ ;  $EF$  —  $-20$ ;  $FG$  —  $0$ ;  $GH$  —  $-20$ ;  $HB$  —  $0$ ;  $BK$  —  $+20$ ;  $KG$  —  $0$ ;  $GM$  —  $+20$ ;  $ME$  —  $0$  К/мин.

ратурного скачка (точки  $D, F, H, K, M$ );  $\lg \eta(t)$  — значение вязкости в момент времени  $t$ .

Величина релаксационного параметра  $P$  зависит от времени, величины и знака температурного скачка. Если процесс структурной релаксации подчиняется принципу температурно-временной суперпозиции, то, вводя вместо реального времени  $t$  новую переменную  $\xi$  (приведенное время), все экспериментальные данные

можно привести к единой кривой [276]. Для изотермической релаксации

$$\xi = \int_0^t (\eta_{\text{ст}}/\eta(t)) dt, \quad (4.19)$$

где  $\eta_{\text{ст}}$  — равновесное значение вязкости при произвольно выбранной стандартной температуре  $T_{\text{ст}}$ .

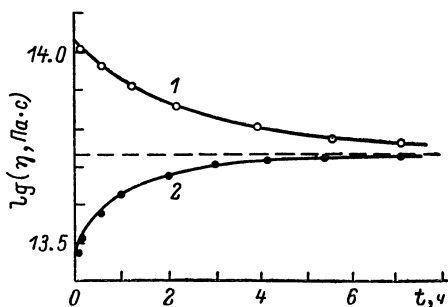
Таким образом, при стандартной температуре  $T_{\text{ст}}$  приведенное время  $\xi$  становится численно равным реальному времени  $t$ .

На рис. 4.22 приведены данные по кинетике структурной релаксации газонаплавленного стекла, полученные при обработке экспериментальных данных по стабилизации вязкости после температурного скачка, типа изображенных на рис. 4.20. Как видно, данные, полученные при изотермической выдержке при температурах 1105 и 1055 °С, как при подходе «сверху», так и при подходе «снизу» удовлетворительно ложатся на единую релаксационную кривую, описываемую выражением

$$P = \exp \left[ - \left( \frac{\xi}{\tau_s} \right)^{b_s} \right]. \quad (4.20)$$

Рис. 4.21. Изменение вязкости во времени при  $T=1055$  °С после скачка температуры.

1 — от 1005 °С (ВК на рис. 4.20); 2 — от 1105 °С (ЕФ на рис. 4.20).



Это свидетельствует о том, что, во-первых, температурная зависимость времени структурной релаксации  $\tau_s$  определяется температурной зависимостью вязкости, во-вторых, структурная релаксация кварцевых стекол подчиняется принципу температурно-временной суперпозиции.

Для рассматриваемой кривой величина  $b_s = 0.90 \pm 0.05$ . Величина  $b_s$  близка к единице, что свидетельствует об узком спектре распределения времен структурной релаксации в кварцевом стекле.

Из данных рис. 4.22 можно определить связь величин  $\xi$ , необходимых для завершения релаксационного процесса до той или иной степени, с вязкостью. Так, например, для приведенного времени, необходимого для завершения релаксационного процесса на 90 % ( $\xi_{90\%}$ ), эта связь описывается выражением

$$\lg(\xi_{90\%}, c) = \lg(\eta_{\text{ст}}, \text{Па} \cdot \text{с}) - (9.4 \pm 0.2). \quad (4.21)$$

Аналогично для  $\xi_{67\%}$ , в течение которого  $P$  уменьшается в  $e$  раз,

$$\lg(\xi_{67\%}, c) = \lg(\eta_{\text{ст}}, \text{Па} \cdot \text{с}) - (9.9 \pm 0.2). \quad (4.22)$$

Так как при бесконечно малой величине температурного скачка ( $\Delta T \rightarrow 0$ ) и  $T_{\text{ст}} = T$   $\xi_{67\%} = \tau_s$ , а  $\xi = t$ , то для сравнительно малых

температурных скачков ( $\Delta T \sim 10-20\text{K}$ ) можно принять, что  $\xi_{87\%} \approx \tau_s$ , и выражения (4.21) и (4.22) переписать в виде

$$\lg t_{90\%} = \lg \eta - 9.4, \quad (4.23)$$

$$\lg \tau_s = \lg \eta - 9.9. \quad (4.24)$$

По порядку величины полученные значения времени стабилизации согласуются с данными работ [199, 236] и свидетельствуют

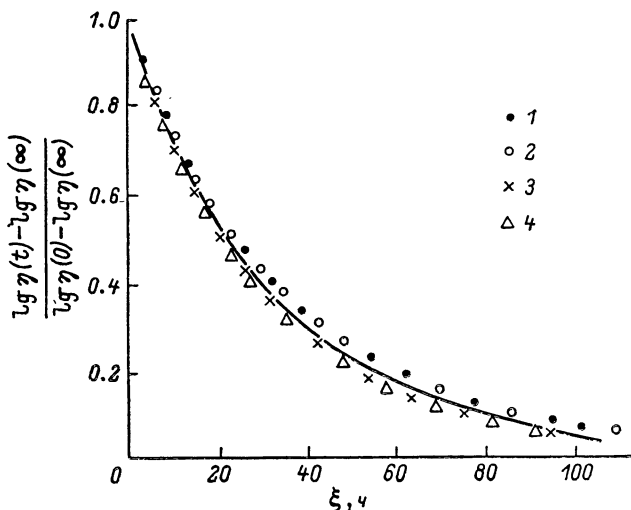


Рис. 4.22. Приведенная кривая структурной релаксации.

1, 2 — температура  $1105^\circ\text{C}$  после резкого охлаждения (1) и нагревания (2); 3, 4 — температура  $1055^\circ\text{C}$  после резкого охлаждения (3) и нагревания (4). Параметр сравнения  $\lg(\eta_{\text{ст}}, \text{Па}\cdot\text{с}) = 15$  (при  $T = 988^\circ\text{C}$ ).

о том, что процесс структурной релаксации стеклообразного кремнезема подчиняется общим закономерностям, свойственным веществам в стеклообразном состоянии (см. раздел 2.7).

Соответственно в условиях сложных температурно-временных режимов обработки кварцевых стекол в интервале температур, отвечающих вязкостям  $10^{11}-10^{15} \text{ Па}\cdot\text{с}$ , для расчета изменений вязкости (а также любых других свойств) кварцевого стекла можно успешно использовать методы расчета, упоминавшиеся в разделе 2.7.

#### 4.3.4. Замедленно-упругая деформация

Относительное изменение величины замедленно-упругой деформации во времени описывается выражением (ср. (4.4))

$$\frac{\gamma_d(\infty) - \gamma_d(t)}{\gamma_d(\infty)} = \sum_{i=1}^n g_{\gamma_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\gamma_i}}\right) \approx \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{\gamma}}\right)^{b_{\gamma}}\right], \quad (4.25)$$

где  $\gamma_d(\infty)$  — предельное значение величины замедленно-упругой деформации при  $t \rightarrow \infty$  ( $\gamma_d(\infty) = \sigma/G_d$ );  $\gamma_d(t)$  — значение в момент времени  $t$ ;  $\tau_\gamma$  — постоянная, зависящая от температуры;  $b_\gamma$  — постоянная, значение которой для кварцевого стекла колеблется в пределах 0.50—0.65 [88, 99].

Исследования процесса замедленно-упругой деформации в кварцевом стекле, проведенные в [88], выявили ряд специфических особенностей в реологическом поведении кварцевого стекла. Было установлено, что так называемый «модуль» замедленно-упругой деформации  $G_d$  зависит от величины приложенного напряжения, геометрических размеров образца и вида исследуемого стекла. В зависимости от этих факторов величины  $G_d$  менялись в пределах порядка величины  $(0.45\text{—}6.3) \cdot 10^{10}$  Па, причем в пределах погрешностей эксперимента ( $\pm 12\%$  с доверительной вероятностью 0.95) величина  $G_d$  не зависит от температуры. Для стеклообразного кремнезема характерна тенденция: с повышением величины  $G_d$  (например, при увеличении напряжения) величина  $\tau_\gamma$  снижается, несмотря на то что вязкость стекла остается постоянной. В соответствии с этим соотношение между временем релаксации  $\tau_\gamma$  и вязкостью колеблется в зависимости от условий эксперимента в пределах одного порядка:

$$\lg \tau_\gamma = \lg \eta - (10.3 \pm 0.6). \quad (4.26)$$

Один из возможных вариантов интерпретации описанных закономерностей предложен в [88].

#### 4.3.5. Релаксация напряжения

Закономерности релаксации напряжения в кварцевом стекле исследовались в [87, 241]. Установлено, что величина нормированного напряжения  $\sigma(t)/\sigma(0)$  (где  $\sigma(t)$  и  $\sigma(0)$  — величины напряжения в момент времени  $t$  и в начальный момент соответственно) при термообработке стабилизированного стекла в изотермических условиях меняется во времени по одному и тому же закону, независимо от величины начального напряжения  $\sigma(0)$ , причем, согласно [87], релаксационная функция  $\varphi(t)$  может быть удовлетворительно описана уравнением «дробной экспоненты» (ср. уравнение (4.5)):

$$\varphi(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma(0)} = \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_\sigma} \right)^{b_\sigma} \right]. \quad (4.27)$$

В соответствии с теорией линейной вязкоупругости величина вязкости пропорциональна площади под релаксационной кривой:

$$\eta = k \int_0^t \varphi(t) dt, \quad (4.28)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности.

Если  $\varphi(t)$  описывается выражением (4. 27), то уравнение (4. 28) принимает следующий вид [170]:

$$\eta = G_i \tau_i \Gamma \left( 1 + \frac{1}{b_i} \right), \quad (4. 29)$$

где  $G_i$  — модуль упругого сдвига;  $\Gamma$  — обозначение гамма-функции.

Уравнение (4. 29) связывает величину вязкости с основными параметрами релаксационного процесса —  $\tau_i$  и  $b_i$ . В табл. 4.8 приведены экспериментальные данные из [87] по релаксации напряжения в стабилизированном газонаплавленном стекле.\*

Из данных табл. 4.8 видно, что экспериментально измеренное значение вязкости и рассчитанное по релаксационным параметрам

Т а б л и ц а 4.8

Релаксация напряжения в стабилизированном газонаплавленном стекле при различных температурах

T, °C	$\tau_i$ , с	$b_i$	lg ( $\eta$ , Па · с)		lg ( $\eta/\tau_i$ )	$E_\eta$ , кДж/моль	$E_\tau$ , кДж/моль
			эксперимент	расчет			
1046	1800	0.61	13.90	13.96	10.64	} $586 \pm 40$	$536 \pm 40$
1106	220	0.67	12.90	13.02	10.56		
1156	40	0.74	12.10	12.21	10.50		

рам (см. уравнение (4. 29)) совпадают в пределах экспериментальной погрешности. Как оказалось, величина  $b_i$  для кварцевого стекла слегка увеличивается с повышением температуры, что отличает его от идеального термореологически простого тела, которым, как полагают, является оконное стекло [170, 255] и для которого  $b_i \neq f(T)$ . Изменение  $b_i$  с температурой приводит к тому, что величина энергии активации  $E_\tau$ , рассчитанная по сдвигу релаксационной кривой в точке, соответствующей снижению напряжения в  $e$  раз ( $t_{63\%} = \tau_i$ ), оказывается немного ниже величины энергии активации вязкого течения. Если  $E_\tau$  рассчитывать по смещению точки на релаксационной кривой при  $t \rightarrow t_\infty$ , то  $E_\tau = E_\eta$ . Из таблицы видно, что между временем релаксации напряжения  $\tau_i$  и вязкостью стекла  $\eta$  существует следующее количественное соотношение:

$$\lg \tau_i = \lg \eta - (10.6 \pm 0.1). \quad (4. 30)$$

Описанные выше закономерности релаксации напряжения свойственны и другим типам кварцевых стекол, в частности паросинтетическому и электронаплавленному стеклу нейтрального синтеза. Релаксационное поведение электронаплавленных стекол вос-

\* В [87] величины  $\tau_i$  и  $b_i$  определялись с точностью  $\pm 10\%$  и  $\pm 0.04$  соответственно с доверительной вероятностью 0.95.

становительного синтеза значительно сложнее [87]: по мере развития в них окислительно-восстановительных процессов типа (4. 16) релаксационная функция все хуже описывается уравнением (4. 27). После завершения процесса (4. 16) форма релаксационной кривой перестает меняться со временем, но эта кривая лишь в очень грубом приближении может быть описана уравнением (4. 27), причем величина  $b_0$  снижается до значений 0.4—0.5 от первоначальных значений 0.6—0.7. Реологические свойства такого стекла требуют дальнейшего изучения.

#### 4.3.6. Упругость и внутреннее трение

Из всех известных стеклообразных веществ кварцевое стекло при сопоставимых температурах обладает наименьшими механическими потерями [68]. Поэтому из него изготавливают всевозможные датчики малых напряжений, малых перепадов давлений и деформаций для прецизионных приборов, а также элементы акустических линий задержки. Соответственно всестороннее изуче-

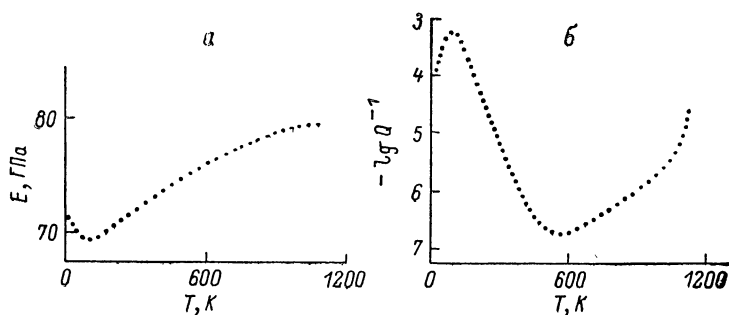


Рис. 4.23. Общий характер температурных зависимостей модуля упругости (а) и внутреннего трения (б) кварцевого стекла при частоте 1 МГц.

ние модулей упругости и внутреннего трения приобретает в случае кварцевого стекла особое значение.

На рис. 4.23 показан общий характер температурных зависимостей модулей упругости и внутреннего трения в широком интервале температур. Следует отметить, что характер температурных зависимостей всех модулей примерно одинаков. При построении рисунков использованы данные работ [128, 160, 209]. Хорошо видно, что от нуля до  $\sim 80$  К модуль упругости ощутимо снижается при повышении температуры, что является обычным и для многокомпонентных стекол (см. данные в [102, 103]). Но затем модуль начинает значительно возрастать вплоть до максимальных температур, при которых стекло еще находится в твердом состоянии (т. е. до 800—1000 °С). Такое поведение совершенно нехарактерно для других исследованных типов стекол.

Аномально ведет себя кварцевое стекло и в отношении зависимостей модулей упругости от напряжения, а сжимаемости от давления. Линейная зависимость между напряжением и деформацией наблюдается лишь в области относительно малых напряжений [252]. С повышением напряжения (с увеличением относительной деформации) значения модулей упругости возрастают [185]: для сдвиговой деформации  $G=G_0(1+3.06\gamma)$ , для деформации растяжения  $E=E_0(1+5.75\varepsilon)$ . При повышении давления до  $3 \cdot 10^9$  Па сжимаемость возрастает, а при дальнейшем увеличении давления начинает падать [179, 180].

Что касается внутреннего трения, то при 60—80 К фиксируется относительно высокий максимум внутреннего трения, затем величина  $Q^{-1}$  падает до  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  (в зависимости от типа стекла), а затем растет — в твердом состоянии относительно медленно, а при переходе к размягченному состоянию быстро. Так же как и для любых других стекол, при исследовании внутреннего трения с параллельно подключенным упругим элементом у кварцевых стекол выявляется широкий максимум потерь в интервале температур размягчения [185].

Модуль упругости твердого кварцевого стекла от частоты колебаний зависит очень слабо [206]. Низкотемпературный максимум внутреннего трения при повышении частоты несколько увеличивается и смещается в область более высоких температур. Смещается при этом в область более высоких температур и начало резкого роста внутреннего трения в области перехода от твердого состояния к размягченному.

Данных по влиянию состава и структурной температуры на рассматриваемые в этом параграфе характеристики в литературе имеется немного. Изложим основные имеющиеся на этот счет сведения.

Для комнатной температуры наиболее полные данные содержатся в работе Фразера [208], из которой можно сделать следующие выводы. Модули упругости самых разнообразных кварцевых стекол пренебрежимо мало зависят от состава стекол. То же относится и к коэффициенту Пуассона.\* В то же время величина  $T_g$  оказывает на перечисленные характеристики ощутимое влияние: при снижении  $T_g$  модуль Юнга и коэффициент Пуассона снижаются, а модули сдвига и всестороннего сжатия возрастают. Что касается величины  $Q^{-1}$ , то приведенные Фразером данные позволяют сделать лишь одно четкое заключение: при комнатной температуре величина внутреннего трения растет с ростом концентрации ОН-групп в стекле.

---

\* Заметим, что данные работы [43], казалось бы, свидетельствуют о весьма значительной зависимости коэффициента Пуассона от типа кварцевого стекла. Однако в этой работе допущены арифметические неточности при расчете упругих постоянных, поэтому к ее результатам приходится относиться с известной осторожностью.



Низкотемпературный максимум механических потерь, согласно данным Краузе (рис. 4.24) [254], растет по мере роста содержания ОН-групп в стекле, а также по мере снижения  $T_g$ . В то же время, как это видно из рисунка, на существенном удалении от максимума эти зависимости сменяются на обратные.

Весьма сильное влияние типа и тепловой истории кварцевых стекол на внутреннее трение отмечено Брюкнером [184] для темпе-

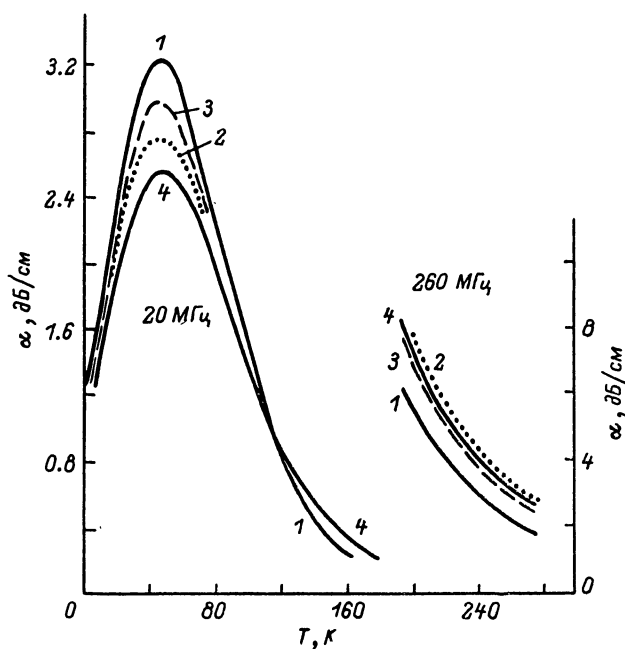


Рис. 4.24. Влияние температуры на затухание механических колебаний [254]. 1, 2 — стекло Corning 7940 (850 ч. н. м. ОН); 3, 4 — Spectrosil WF (17 ч. н. м. ОН); структурная температура, °C; 1 — 980; 2 — 1400; 3 — 1000; 4 — 1250.

ратур, превышающих 700 °C. Как уже отмечалось выше, в этой области механизм потерь имеет много общего с механизмом вязкого течения. Поэтому все факторы, влияющие на вязкость (см. § 4.3.2), должны влиять и на внутреннее трение: чем меньше коэффициент вязкого течения соответствующего образца, тем раньше при повышении температуры должен начаться ощутимый рост внутреннего трения и тем больше при одинаковых температурах будет угол потерь рассматриваемого стекла.

Приводим усредненные (по данным разных авторов [102]) значения основных упругих характеристик кварцевого стекла при комнатной температуре:  $E=76$  ГПа,  $G=31$  ГПа,  $K=37$  ГПа,  $\mu=0.17$ ,  $c_t=3700 \pm 100$  м/с,  $c_l=5900 \pm 150$  м/с.

#### 4.4. Микротвердость

Согласно имеющимся в литературе данным [102, 103], воспроизводимость последовательных измерений микротвердости в одних и тех же условиях довольно высокая (погрешность редко превышает  $\pm 5\%$ ). В то же время разброс данных, полученных разными исследователями, очень велик. Так, согласно сводке, приведенной Бокиным [31] для микротвердости по Виккерсу кварцевого стекла при комнатной температуре, данные разных исследователей лежат в пределах от 6.7 до 12.6 ГПа! При этом хотя величина микротвердости при любой температуре и зависит от типа стекла [345], но за счет этой зависимости отнести указанный разброс невозможно. Помимо выбросов, связанных с грубыми погрешностями измерения (что неизбежно практически для любой достаточно большой группы исследователей), возможна и зависимость микротвердости от характера поверхности исследуемых образцов. Правда, серьезно влияние этого фактора еще никто не изучал.

Наиболее вероятные значения микротвердости кварцевого стекла по Виккерсу лежат в пределах 7—8 ГПа. Твердость по Кнупу оказывается на 1—2 ГПа меньше [102].

#### 4.5. Прочность

Теоретическая прочность кварцевого стекла, обусловленная характеристиками взаимодействия частиц, по различным оценкам достигает значений 15—25 ГПа [145]. Реально измеряемая прочность сильно зависит от целого ряда факторов, не связанных непосредственно со структурой стекла: дефектов на поверхности и в объеме стеклянного образца или изделия, температуры и химического состава окружающей среды, характера и продолжительности нагружения. В зависимости от них значения прочности могут колебаться в чрезвычайно широких пределах — от  $<0.01$  до  $>10$  ГПа [39, 145, 289].

Важнейшим фактором, определяющим измеряемые значения прочности, является состояние поверхности образца, степень ее механической поврежденности. Если на поверхности исследуемого образца имеется микротрещина, то приложение к нему растягивающего усилия (прочность хрупких тел на сжатие намного выше прочности на растяжение) приводит к концентрации напряжения у вершины трещины, в результате чего величина этого напряжения может во много раз превосходить величину напряжения, приложенного к образцу. Степень концентрации напряжения зависит от радиуса кривизны у вершины, глубины и формы трещины. Если напряжение у вершины трещины превосходит значение предельной прочности стекла, то происходит разрушение образца. Интенсивность напряжения у вершины трещины характеризуется коэффициентом интенсивности напряжения  $K_1$ :  $K_1 = Y\sigma\sqrt{\delta}$ , где

$\sigma$  — напряжение растяжения,  $Y$  — коэффициент, зависящий от геометрии трещины,  $\delta$  — глубина трещины [347]. Условие разрушения образца записывается как  $K_{1c} = Y \sigma_c \sqrt{\delta}$ , где  $\sigma_c$  — величина критического напряжения, приводящая к разрушению образца,  $K_{1c}$  — критическое значение коэффициента интенсивности напряжения, являющееся константой материала и для кварцевого стекла, равное  $8 \cdot 10^{-4}$  ГПа $\cdot$ м $^{1/2}$  [247]. Таким образом, при прочих равных условиях прочность стекла обратно пропорциональна корню квадратному из размера трещины ( $\sigma_c = K_{1c}/Y\sqrt{\delta}$ ). Следовательно, наличие даже незначительных повреждений поверхности резко снижает прочность стекла.

Наибольшие значения прочности были достигнуты для образцов в виде штабиков и волокон с огненнополированной неповрежденной (нетронутой) поверхностью. Максимальная прочность таких образцов в вакууме при температуре жидкого азота достигает  $\sim 15$  ГПа [145, 289]. Однако бездефектная поверхность может сохраняться только при условии предотвращения ее механического контакта с какими-либо твердыми предметами: достаточно лишь легкого прикосновения к нетронутой поверхности стекла, чтобы в месте касания образовались поверхностные дефекты — микротрещины. Длительного сохранения бездефектной поверхности, а следовательно, и высокой прочности изделий добиваются нанесением на поверхность тонкого слоя полимерного покрытия. Широкое применение этот способ нашел в производстве оптических волокон [153, 195, 256]. Часто применяемая для получения изделий механическая обработка с помощью абразива (резка, шлифовка, полировка) приводит к столь сильному повреждению поверхности, что прочность изделий падает до значений 0.01 ГПа и ниже. Таким образом, прочность образцов или изделий определяется не особенностями структуры или видом кварцевого стекла, а особенностями технологии его изготовления.

В связи с тем что форма и размер трещин, определяющих прочность стекла, подвержены статистическому распределению, величины прочности имеют ярко выраженный статистический характер и распределены по тому или иному закону, зависящему от технологии получения образцов. При наличии резко различающихся по параметрам дефектов на кривой распределения прочности может наблюдаться 2—3 отдельных максимума, отвечающих дискретным уровням (или модам) прочности [17]. В частности, два уровня прочности с максимумами при 5.25 и 8.05 ГПа наблюдались при испытании на коротких образцах волокон из кварцевого стекла при  $-195^\circ\text{C}$  [145]. В соответствии с кривыми распределения различают следующие значения прочности: 1) минимальные значения, обусловленные наиболее опасными дефектами; 2) максимальные значения; 3) средние значения; 4) модовое значение, определяемое положением соответствующего максимума на кривой распределения. Важной характеристикой распределения прочности является коэффициент вариации  $v = \Delta\sigma/\sigma_p$ , где  $\Delta\sigma$  —

среднеквадратичное отклонение измеряемой величины,  $\sigma_{cp}$  — среднеарифметическое значение прочности. В зависимости от состояния поверхности образцов величина  $\gamma$  может колебаться от  $>50$  до  $<1$  %. При увеличении размера образцов увеличивается вероятность присутствия на их поверхности наиболее опасных дефектов, ответственных за минимальное значение прочности. И наоборот, при уменьшении размера образцов вероятность нахождения на их поверхности дефектов снижается и при применении очень малых образцов (например, отрезков волокон длиной  $\sim 1$  мм) можно получать максимальные значения прочности, характерные для бездефектных образцов [16].

Влияние некоторых факторов на прочность сильно зависит от ее величины: при существенно разных значениях прочности один и тот же фактор может оказывать противоположное влияние. Так, например, при нагревании волокон со средней прочностью 2—2.5 ГПа от комнатной температуры до 1000 °C наблюдалось повышение их прочности примерно на 30 % [15]. В то же время при нагревании высокопрочных волокон со средней прочностью 6.5 ГПа наблюдалось резкое падение прочности в области температур 200—800 °C [289]. Важно отметить, что во всех случаях измерения при комнатной температуре дают значительно меньшую прочность, чем измерения при температуре термообработки [14, 289]. Другой пример: обработка низкопрочных образцов с сильно поврежденной поверхностью в растворах HF приводит к растворению слоя стекла как на гладкой поверхности между трещинами, так и на поверхности самих трещин, при этом резко возрастает радиус кривизны у вершины трещины, что сопровождается увеличением прочности с  $(1 \div 10) \cdot 10^{-2}$  до  $\sim 2.5$  ГПа [114], в то время как такая же обработка высокопрочных образцов с бездефектной поверхностью (со средней прочностью  $\sim 6$  ГПа) приводит к почти двукратному снижению прочности при комнатной температуре [289], обусловленному, по-видимому, повышением чувствительности поверхности к воздействию окружающей среды [16].

Кратковременное травление образцов в концентрированном растворе HF используется как метод выявления поверхностных трещин, на месте которых образуются характерные «узоры» и «ямки» травления [114, 145]. Попытки непосредственного наблюдения трещин с помощью электронного микроскопа до последнего времени оканчивались безрезультатно [114]. Лишь недавно с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа удалось наблюдать трещину, специально образованную в тонкой пленке стеклообразного  $\text{SiO}_2$ , с радиусом кривизны в вершине трещины  $\sim 1.5$  нм [168]. Другими видами дефектов, снижающих прочность стекла, являются твердые и газовые включения, которые служат концентраторами напряжения [289]. Особенно сильное влияние эти дефекты стекломассы оказывают на прочность волокон [29, 195, 269].

При разрушении низкопрочных образцов ( $\sigma_c \leq 2$  ГПа) на поверхности излома наблюдается характерная структура [269]

(рис. 4.25): вокруг очага разрушения (1) образуется гладкая поверхность — зеркальная зона (2) с радиусом  $R_z$ , за ней следует зона с матовой поверхностью (3), ограниченная радиусом  $R_m$ , за которой следует зона волнистой поверхности (4), переходящая в зону беспорядочно ориентированных трещин. Между радиусом каждой зоны  $R_i$  и напряжением разрушения  $\sigma_c$  имеет место следующее соотношение:  $\sigma_c \sqrt{R_i} = A_i$ , где  $A_i$  — постоянная величина, характерная для каждой зоны. В случае кварцевого стекла для зеркальной зоны  $A_z = 2.1 \cdot 10^{-3}$  ГПа·м<sup>1/2</sup>, для матовой зоны  $A_m = 2.4 \cdot 10^{-3}$  ГПа·м<sup>1/2</sup> [269].

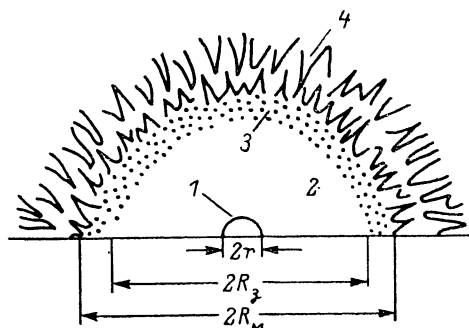


Рис. 4.25. Схематическое изображение поверхности излома [269].

1 — исходная трещина — причина разрушения; 2 — зеркальная зона; 3 — матовая зона; 4 — волнистая зона.

Методом фрактографического анализа по снимкам поверхности излома, сделанным с помощью электронного сканирующего микроскопа, можно получить весьма ценную качественную и количественную информацию, позволяющую корректировать технологию получения изделий. Метод дает возможность: 1) установить природу дефекта (трещина, включение), вызвавшего разрушение; 2) рассчитать

величину напряжения, разрушившего образец; 3) оценить время нахождения образца под напряжением до разрушения. При  $\sigma_c > 2$  ГПа волокно в месте разрыва разрушается на множество мелких частей и проведение фрактографического анализа становится невозможным [301].

Прочность стекла в сильной степени зависит от влажности окружающей среды, в которой испытываются образцы. При отсутствии нагрузки образцы могут длительное время храниться в воде или влажной атмосфере без какого-либо изменения прочности (после удаления с их поверхности адсорбированной влаги). Однако в момент испытания, при приложении напряжения, влажность сильно влияет на прочность, значительно снижая ее [289], причем полимерные покрытия волокон не защищают их в должной степени от воздействия влаги [247, 286]. Влияние паров воды на прочность стекла обусловлено механически стимулированной реакцией гидролиза, способствующей ускорению роста трещин [22, 270, 347] и вызывающей явления статической и динамической усталости (см. ниже).

В последнее время в связи с развитием техники волоконно-оптической связи особенно актуальными стали вопросы прочности и долговечности волокон из кварцевого стекла [247, 256, 301]. На оптических волокнах наглядно проявляется статистический характер прочности: с увеличением длины волокна возрастает

вероятность того, что на его поверхности или в объеме могут встретиться опасные дефекты, резко снижающие прочность всего отрезка волокна. Для количественного учета этого обстоятельства в литературе широко используется модель «слабого звена», согласно которой разрыв отрезка волокна под нагрузкой определяется наличием в нем «наиболее крупной» или «наиболее серьез-

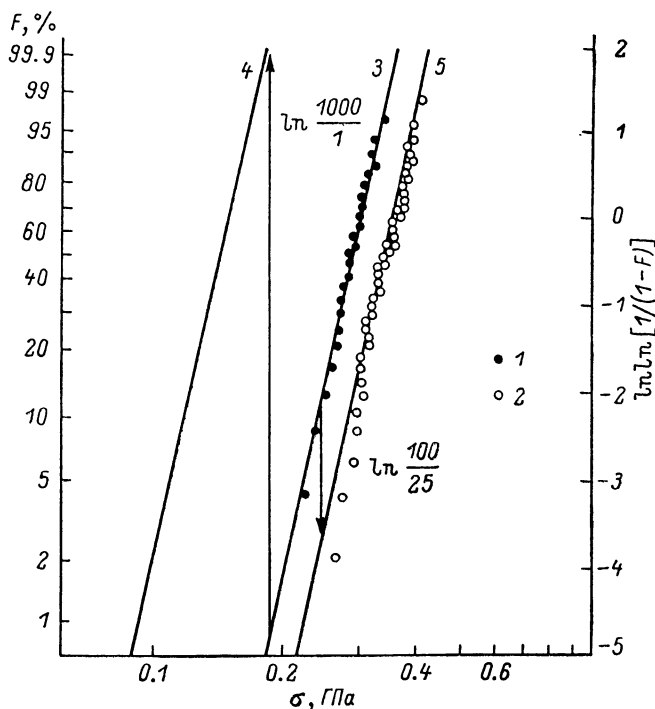


Рис. 4.26. График функции Вейбулла распределения прочности световодных волокон [30].

1 —  $L=1$  м, число измерений 25,  $\sigma_{\text{ср}}=0.28$  ГПа; 2 —  $L=0.25$  м, число измерений 50,  $\sigma_{\text{ср}}=0.34$  ГПа; 3 — прямая аппроксимирующая зависимость для  $L=1$  м ( $m=10$ ); 4, 5 — преобразование распределения, описываемого прямой 3, для  $L=1000$  м (4) и  $L=0.25$  м (5).

ной» трещины [256]. По этой модели вероятность  $F$  того, что прочность волокна длиной  $L$  окажется менее некоторой величины  $\sigma$ , определяется выражением  $F=1-\exp[-Lf(\sigma)]$ . Если теперь вслед за Вейбуллом [343] положить, что  $f(\sigma)=\sigma^m$ , то получим очень удобное уравнение [30, 256]

$$\ln \ln [(1-F)^{-1}] = \ln L + m \ln \sigma = \ln L + \frac{1}{\nu} \ln \sigma, \quad (4.31)$$

где  $m \approx 1/\nu$ ;  $\nu$  — коэффициент вариации.

Для отрезков волокон длиной  $L_1$ , в соответствии с (4.31), экспериментальные результаты в координатах  $\ln \ln (1-F)^{-1}$ ,  $\ln \sigma$  укладываются на прямую линию (рис. 4.26) (для удобства пользо-

вания графиком на оси ординат отложены также соответствующие значения  $F$ ). Если необходимо по экспериментальным данным, относящимся к отрезкам длиной  $L_1$ , определить вероятность обрыва того же волокна длиной  $L_2$ , то для этого следует лишь сместить соответствующую экспериментальную прямую вдоль оси ординат на величину  $\ln(L_2/L_1)$ . Соотношение Вейбулла выполняется для волокон с одним уровнем прочности. В этом случае

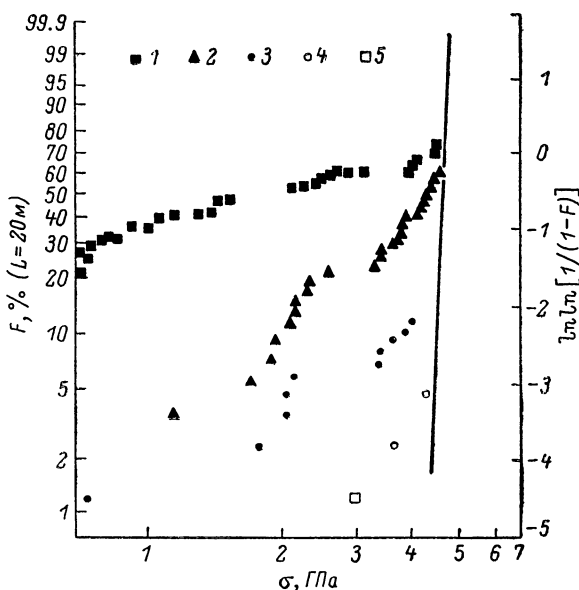


Рис. 4.27. Распределение вейбулловской вероятности для волокон однодвухкилометровой длины, вытянутых из различных опорных труб из кварцевого стекла [195].

1—3 — трубы из промышленных стекол, полученных из природного кварца (способы получения стекла и труб в работе не указаны); 4 — труба из паросинтетического стекла; 5 — труба из высококачественного стекла, полученного из природного кварца. Для упрощения рисунка экспериментальные точки вдоль сплошной прямой не нанесены.

величина  $m$  находится по наклону экспериментальной прямой. Для высокопрочных волокон ( $L=20-50$  м)  $m \approx 20-25$  [256, 284], следовательно,  $v \approx 5$  %. При наличии разнообразных дефектов, обуславливающих появление на кривых распределения прочности нескольких максимумов, соотношение Вейбулла не выполняется и экспериментальные данные ложатся на искривленную линию (рис. 4.27, 1—3).

В [195] обобщены технологические факторы, влияющие на прочность оптических волокон, полученных методом MCVD. Одним из наиболее важных факторов является качество стекломассы опорной трубки, в которой практически не должно содержаться включений, поэтому наиболее подходящим материалом для из-

готовления опорных труб является парофазное стекло [153]. На рис. 4.27 показаны прочностные характеристики волокон, полученных на основе опорных труб из различных видов кварцевого стекла [195]. Помимо качества опорных труб, на прочность волокна оказывают сильное влияние условия вытягивания: для получения высокопрочных волокон необходимо устранить путем огневой полировки или травления в HF всякие дефекты на поверхности исходной заготовки, вытягивание следует проводить при возможно более высокой температуре и малых усилиях (0.02—0.1 Н), атмосфера печи во время вытягивания должна быть свободна от частиц пыли (частица пыли радиусом  $r$ , попавшая на горячую поверхность волокна, приводит к снижению прочности в соответствии с соотношением  $\sigma_c = D/\sqrt{r}$ , где  $D = 0.474 \cdot 10^{-3}$  ГПа·м<sup>1/2</sup> [301]). Кроме того, в полимерном материале покрытия должны отсутствовать твердые частицы. Выполнение данных условий позволяет получать практически бездефектные волокна, разброс прочности которых ( $\nu = 5\%$ ) обусловлен разбросом толщины волокна [257, 284]. При специальной стабилизации режима вытягивания удастся понизить колебание толщины волокна и уменьшить разброс прочности до  $\nu \approx 0.83\%$  [257].

Пары воды в окружающей среде оказывают сильное влияние на величину измеряемой прочности, обуславливая усталостные явления — снижение прочности образца, находящегося под нагрузкой, во времени. Усталостные явления обусловлены медленным ростом трещин под влиянием механически активированного гидролиза [22, 270, 347]. Известно, что как скорость гидролиза [22], так и коэффициент диффузии воды [278] в кварцевом стекле резко возрастают при приложении растягивающего напряжения и снижаются при сжатии. Наибольшего значения растягивающее напряжение достигает у вершины трещины, поэтому именно там имеет место наибольшая скорость гидролиза, приводящая к заострению вершины и росту размера трещины, что обуславливает падение прочности образца. В инертной (безводной) среде (сухая атмосфера, низкая температура) при не слишком высокой интенсивности напряжения у вершины трещины ( $K_1 < 0.8 K_{Ic}$  [350]) этого не происходит и усталостных явлений практически не наблюдается [247].

Напряжение как функция от времени на исследуемый образец может подаваться по любому режиму, и при любом режиме приложения напряжения во влажной среде будут иметь место усталостные явления. На практике их обычно изучают при двух наиболее простых режимах:

- 1) мгновенное приложение напряжения  $\sigma_s$  и сохранение его постоянным в течение всего времени эксперимента, вплоть до разрушения образца;

- 2) приложение напряжения, возрастающего с постоянной скоростью ( $q = d\sigma/dt$ ) вплоть до момента разрушения образца, при значении напряжения  $\sigma_d$ .



Усталостные явления, наблюдаемые в первом случае, получили название статической усталости, во втором — динамической усталости.

Время с начала приложения напряжения до момента разрушения образца при статической ( $t_s$ ) и динамической ( $t_d$ ) усталости можно оценить из следующих соотношений [247]:

$$\begin{aligned} \lg t_s &= -n \lg \sigma_s + (n-2) \lg \sigma_{1c} + \lg \{2/[AY^2(n-2)K_{1c}^{n-2}]\} = \\ &= -n \lg \sigma_s + \lg (B\sigma_{1c}^{n-2}), \end{aligned} \quad (4.32)$$

$$\lg t_d = -n \lg \sigma_d + \lg (B\sigma_{1c}^{n-2}) + \lg (n+1), \quad (4.33)$$

где  $n$  — параметр, характеризующий чувствительность материала к гидролитической коррозии под действием напряжения;  $\sigma_d$  — измеряемая прочность в опытах по динамической усталости;  $\sigma_{1c}$  — прочность в инертной среде;  $A$  — параметр, характеризующий скорость роста трещин  $v$ :  $v = d\delta/dt = AK_1^n$ ;  $B = 2/AY^2(n-2)K_{1c}^{n-2}$ . Параметр  $n$  зависит от влажности окружающей среды, параметр  $A$ , а следовательно, и  $B$ , кроме того, зависят от величины  $\sigma_{1c}$ , характеризующей ту или иную партию образцов.

Из уравнения (4.33) следует, что измеряемая прочность при прочих равных условиях зависит от скорости приложения напряжения по уравнению

$$\sigma_d = [(n+1)Bq\sigma_{1c}^{n-2}]^{1/(n+1)},$$

по которому легко убедиться, что при  $n \approx 25$  снижение  $q$  на порядок приводит к снижению измеряемой прочности примерно на 10%.

На практике очень важно уметь предсказывать срок службы изделий из стекла под действием постоянного механического напряжения. Однако получение непосредственных экспериментальных результатов по статической усталости сильно затруднено чрезмерной длительностью эксперимента и статистической природой прочности. Для оценки времени статической усталости можно воспользоваться соотношением (4.32), определив из сравнительно быстрых опытов по динамической усталости параметры  $n$  и  $B$  и измерив прочность  $\sigma_{1c}$  в инертной среде. В качестве примера таких расчетов приводим результаты, полученные в [247] для волокон MCVD, имеющих среднее значение  $\sigma_{1c} = 6.76$  ГПа (для  $L = 5$  см). Величины  $\lg A$ ,  $\lg B$  и  $n$  при относительной влажности 2 % оказались равными 85.03,  $-2.46$  и 29.0 соответственно, при влажности 45 % — 74.11,  $-2.44$  и 25.5, при влажности 97 % — 43.75,  $-1.64$  и 15.9 соответственно. На рис. 4.28 показаны рассчитанные зависимости  $t_s$  от  $\sigma_s$  при различных значениях относительной влажности. Как видно, влажность окружающей среды сильно снижает долговечность волокон. Например, при  $\sigma_s = 2.5$  ГПа при влажности 97 %  $t_s \approx 1$  ч, а при влажности 2 %  $t_s$  равно нескольким годам.

Величина  $t_s$ , как и сама прочность, имеет статистический характер и зависит от размеров испытываемого образца. Комбинируя

(4.31) и (4.32), можно получить уравнение, связывающее  $t_s$ ,  $F$  и  $L$  [247]:

$$\lg t_s = -n \lg \sigma_s - \left(\frac{1}{m}\right) \lg L + \left(\frac{n-2}{m}\right) \lg \lg(1-F)^{-1} + C, \quad (4.34)$$

где  $C$  — постоянная, зависящая от  $n$ ,  $A$ ,  $K_{10}$  и  $Y$ .

На рис. 4.29 представлены зависимости вероятности разрушения  $F$  от времени  $t_s$  для  $L=61$  см при трех уровнях напряжения  $\sigma_s$  и влажности 97 %, как рассчитанные из опытов по динамической усталости, так и полученные в ходе прямых экспериментов [247].

Как следует из (4.32), долговечность образцов под нагрузкой определяют два основных фактора — исходная прочность об-

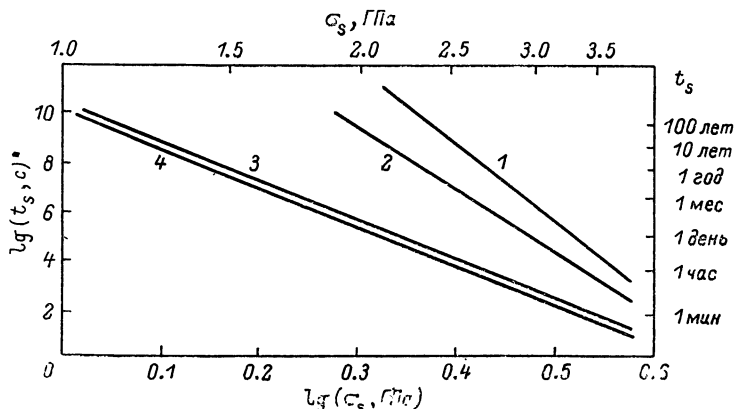


Рис. 4.28. Зависимость времени до обрыва волокон из кварцевого стекла от величины приложенного напряжения, рассчитанная по результатам исследования динамической усталости при различных значениях влажности [247].

Влажность, %: 1 — 2; 2 — 45; 3 — 71; 4 — 97.

разца  $\sigma_{10}$  и влажность окружающей среды (влияющая на параметры  $n$  и  $B$ ). Поэтому повышения долговечности оптических волокон при заданной нагрузке можно достичь двумя путями: 1) увеличением исходной прочности волокна  $\sigma_{10}$ ; 2) применением герметических покрытий волокна, защищающих его от воздействия влаги.

Пути повышения прочности волокон уже обсуждались выше. Однако даже при самом тщательном выполнении всех условий в длинном волокне все же могут попадаться случайные дефекты, резко снижающие его прочность и долговечность. Для их отбраковки проводят проверочные испытания путем перемотки образца под некоторым напряжением, во время которой происходит обрыв волокна по дефектам. Чем выше качество волокна, тем более высокое проверочное напряжение оно выдерживает, тем выше средняя длина волокна между двумя обрывами [273, 301]. В настоящее время для высококачественных промышленных волокон из кварцевого стекла достигнуты следующие параметры: средняя длина между обрывами при перемотке под напряжением 2.4 ГПа превы-

пает 8 км, под напряжением 3.67 ГПа — 1.8 км [301]. В [273] дано теоретическое обоснование метода проверочных испытаний для прогнозирования долговременной прочности волокон. В частности, показано, что для надежной гарантии сохранения целостности волокна под рабочей нагрузкой в течение 25 лет оно должно выдержать проверочное напряжение, величина которого более чем в 3 раза превосходит величину рабочей нагрузки.

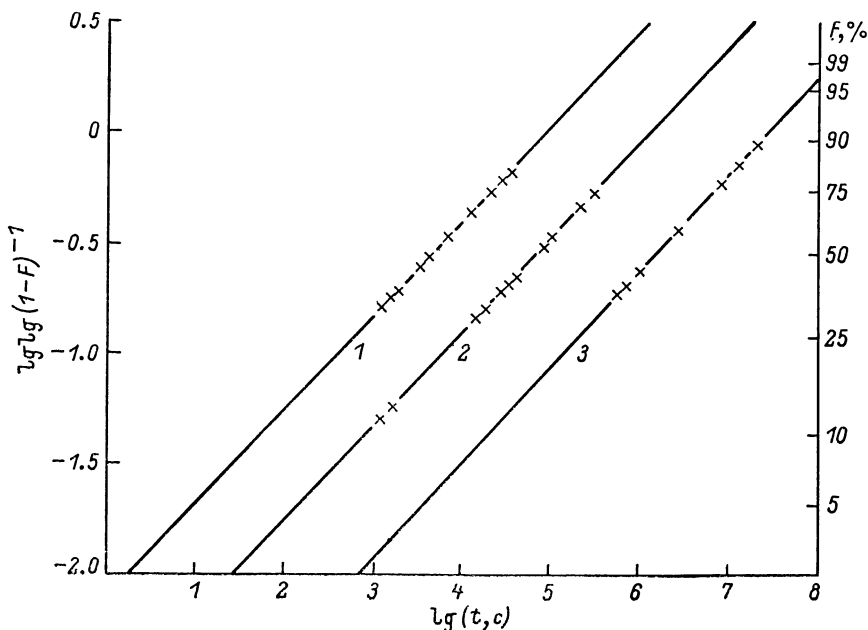


Рис. 4.29. Зависимость вероятности обрыва волокна ( $L=0.61$  м,  $\sigma_{10}=6.16$  ГПа) от времени действия напряжения [247].

$\sigma_s$ , ГПа: 1 — 2.45; 2 — 2.05; 3 — 1.636. Крестики — экспериментальные данные по статической усталости. Сплошные линии — расчет на основе данных по динамической усталости.

Для надежной защиты оптических волокон от воздействия влаги предложено наносить на их поверхность герметические металлические покрытия в виде тонкого (15—20 мкм) слоя чистого алюминия. Долговечность волокон с герметическим покрытием резко возрастает и не зависит от влажности окружающей среды [286, 350].

В заключение следует отметить, что долговечность образца стекла под нагрузкой зависит также и от температуры. Эта зависимость описывается уравнением Журкова [53]:

$$t_s = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \sigma_s}{RT}\right),$$

где  $U_0$  — энергия активации разрушения;  $\tau_0$  и  $\gamma$  — постоянные. Уравнение аналогичного типа характеризует температурную зави-

симость скорости роста трещин в стекле [347]. При разрушении кварцевого стекла в инертной среде (в вакууме)  $U_0 \approx 420$  кДж/моль, во влажной среде  $U_0 \approx 84$  кДж/моль [22].

Более подробные сведения о прочности стекол и методах ее повышения содержатся в [17, 23, 114, 145, 289]. Вопросы статической и динамической усталости рассмотрены в [156, 247, 347]. Метод прогнозирования долговечности по результатам проверочных испытаний волокон обсуждается в [273].

#### 4.6. Термостойкость

При охлаждении изделия из стекла из-за перепада температуры по его толщине в поверхностном слое возникают напряжения растяжения, при нагревании — сжатия. Поэтому наиболее опасными для изделий из стекла всегда являются условия быстрого охлаждения, для которых и выполняются все измерения термостойкости.

Хорошо известно, что при сопоставимых режимах испытаний величина термостойкости обратно пропорциональна КТР стекла и прямо пропорциональна его прочности. Поскольку КТР кварцевого стекла исключительно мал и практически не зависит от типа стекла, то термостойкость изделий из кварцевого стекла очень высока (например, образцы труб из кварцевого стекла с толщиной стенки 4—5 мм выдерживают 15-кратное резкое охлаждение от 800 до 20 °С [32]) и зависит при заданной толщине изделия лишь от его прочности. Таким образом, все факторы, снижающие прочность (трещины, сколы, царапины, включения), будут снижать и термостойкость изделий.

#### 4.7. Поверхностное натяжение

Последним по времени исследованием поверхностного натяжения кварцевого стекла, причем единственным, которым охвачено несколько разных типов этого стекла, является работа Андреевой и Чернышовой [11]. Авторы утверждают, что для большинства исследованных ими типов стекол в интервале температур 1950—2000 °С коэффициент поверхностного натяжения равен  $305 \pm 7$  мДж/м<sup>2</sup>. Этот результат, кстати, хорошо согласуется по величине с данными Кингери [250]. Несколько завышенные значения, полученные для парофазных стекол, авторы [11] объясняют искажением результатов, связанным с выделением из стекла при высоких температурах пузырьков водорода. Что касается температурной зависимости поверхностного натяжения, то в двух работах, рассматривающих этот вопрос [11, 250], предлагаются не только разные численные значения, но даже разные знаки соответствующего коэффициента.

## 4.8. Газопроницаемость

Проницаемость газа сквозь стеклянную оболочку включает в себя несколько стадий — адсорбцию газа на поверхности стекла и растворение его в поверхностном слое, движение атомов или молекул газа под действием градиента концентраций к поверхностному слою противоположной стороны оболочки, выделение атомов или молекул растворенного газа в газовую фазу с пониженной концентрацией соответствующего газа. Для второй стадии суммарный поток газа описывается выражением

$$q = KAt(p_2 - p_1)/d, \quad (4.35)$$

где  $K$  — коэффициент проницаемости, зависящий от природы материала и проникающего газа;  $A$  — площадь оболочки;  $d$  — ее толщина;  $t$  — время процесса;  $p_2 - p_1$  — разность парциальных давлений диффундирующего газа по обеим сторонам оболочки. Коэффициент проницаемости  $K$  имеет размерность « $\text{нм}^3 \cdot \text{м}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ » \* и численно равен произведению коэффициентов диффузии  $D$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ) и растворимости  $S$  ( $\text{нм}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$ ) газа:

$$K = DS. \quad (4.36)$$

В оценке точности экспериментов в литературе царит большой разноречивости. Для работ одного автора реальной может рассматриваться воспроизводимость указанных величин в пределах 10—20 %. Расхождения между результатами разных работ могут быть во много раз больше.

Температурные зависимости всех трех коэффициентов принято описывать уравнениями аррениусовского типа:

$$\begin{aligned} K &= K_0 \exp(-E_K/RT), \quad D = D_0 \exp(-E_D/RT), \\ S &= S_0 \exp(-E_S/RT), \end{aligned} \quad (4.37)$$

где  $T$  — температура, К.

Однако в широких интервалах температур эти уравнения, как правило, несправедливы. Согласно Шелби [312], несколько лучше температурные зависимости для  $K$  и  $D$  описываются уравнениями

$$K = K_0 T \exp(-E_K/RT), \quad D = D_0 T \exp(-E_D/RT). \quad (4.38)$$

Во всех случаях значения  $E_K$ ,  $E_D$  и  $E_S$  называются энергиями активации, хотя для растворимости, например, этот термин не

---

\* Размерность « $\text{нм}^3$ » означает «нормальный кубометр» — кубометр газа при атмосферном давлении и комнатной температуре. Стоит также отметить, что нам неизвестны пока что работы по газопроницаемости, где бы начали применяться единицы системы СИ. Ввиду отсутствия соответствующих переводных коэффициентов в справочниках мы для наиболее часто применяемых единиц приводим их здесь:  $1 \text{ нм}^3 \cdot \text{м}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}) = 1.33 \cdot 10^8 \text{ нсм}^3 \cdot \text{мм}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}) = 2.74 \cdot 10^{28} \text{ атомов}/(\text{с} \cdot \text{см} \cdot \text{атм})$ .

Таблица 4.9

**Проницаемость кварцевого стекла  
различными газами [279]**

Газ	Размер диффундирующих частиц, нм	K, нм <sup>3</sup> · м/(м <sup>2</sup> · с · Па)	
		25 °C	700 °C
He	0.195	$3.75 \cdot 10^{-19}$	$1.57 \cdot 10^{-16}$
Ne	0.24	$1.5 \cdot 10^{-20}$	$1.57 \cdot 10^{-14}$
H <sub>2</sub>	0.25	$2.1 \cdot 10^{-19}$	$1.27 \cdot 10^{-14}$
D <sub>2</sub>	0.255	—	$5 \cdot 10^{-16}$
O <sub>2</sub>	0.315	$< 1 \cdot 10^{-33}$	$< 7.5 \cdot 10^{-21}$
Ar	0.312	$< 1 \cdot 10^{-33}$	$< 7.5 \cdot 10^{-21}$
N <sub>2</sub>	0.34	$< 1 \cdot 10^{-33}$	$< 7.5 \cdot 10^{-21}$

Таблица 4.10

**Значения параметров, характеризующих газопроницаемость  
стекла Spectrosil к гелию в интервале температур 102—759 °C [312]  
(приводятся значения постоянных, рассчитанных по уравнению (4.38))**

$D_0 \cdot 10^{11},$ м <sup>2</sup> /(с · К)	$E_D,$ Дж/г · атом	$K_0 \cdot 10^{19},$ нм <sup>3</sup> · м/(м <sup>2</sup> · · с · К · Па)	$E_K,$ Дж/г · атом	$S_0 \cdot 10^8,$ нм <sup>3</sup> /(м <sup>3</sup> · Па)	$E_S,$ Дж/г · атом
$3.31 \pm 0.10$	$20\,690 \pm 100$	$24.5 \pm 1.5$	$18\,090 \pm 220$	$7.4 \pm 0.7$	$-2600 \pm 320$

Примечание. Пересчет на систему СИ выполнен авторами книги.

имеет физического смысла, да и для коэффициента проницаемости смысл термина не вполне ясен.

В табл. 4.9 приводятся значения коэффициента проницаемости кварцевого стекла различными газами по данным Нортонa [279]. Хорошо видно, как сильно проницаемость зависит от вида газа. Наблюдается также довольно четкая корреляция между размерами диффундирующих частиц и коэффициентами диффузии. По отношению к кислороду, аргону и азоту кварцевые изделия при температурах ниже 700 °C можно считать практически непроницаемыми.

Наиболее проницаемо кварцевое стекло для водорода и гелия. Соответственно взаимодействие стекла с этими газами исследовано наиболее подробно.

Судя по данным Шелби [312],  $K$ ,  $D$ , и  $S$  для гелия практически не зависят от типа кварцевого стекла (кстати, по абсолютным значениям измеренная Шелби проницаемость достаточно близка к данным Нортонa, приведенным в табл. 4.9). В табл. 4.10 приведены данные Шелби для стекла Spectrosil. Из уравнения (4.36) очевидно, что  $E_K = E_D + E_S$ . Однако, поскольку  $E_S$  мала по величине, температурные зависимости коэффициентов проницаемости и диффузии мало отличаются друг от друга. Обращает на себя внимание отрицательный знак при  $E_S$ , что означает сни-

жение растворимости гелия при повышении температуры. Такая же температурная зависимость растворимости характерна и для всех других исследованных газов, по крайней мере при температурах ниже 1000 °С.

Проницаемость кварцевого стекла при высоких температурах может сильно меняться при образовании на поверхности мембраны тонкого слоя кристобалита (см. раздел 4.14). В этом случае имеет место следующая закономерность: газы с малыми размерами атомов или молекул (He, H<sub>2</sub>) легко проникают через этот слой и частичная кристаллизация практически не сказывается на проницаемости мембраны. Проницаемость кристобалита газами с большими размерами атомов или молекул намного ниже проницаемости кварцевого стекла. Поэтому частичная кристаллизация мембраны на несколько порядков уменьшает ее проницаемость для Ar, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> [169].

Тепловая обработка кварцевого стекла слабо сказывается на проницаемости его гелием и водородом, но более существенно влияет на проницаемость другими газами. Стекло с более низкой структурной температурой (а следовательно, и с более низкой плотностью) имеет более высокий коэффициент диффузии [320].

## 4.9. Теплофизические свойства

### 4.9.1. Теплоемкость

Погрешности измерений теплоемкости, как правило, невелики — в работах одного автора редко превышают  $\pm 1$  % и даже при сопоставлении работ разных авторов, если в них исследуются идентичные образцы, редко разница превосходит несколько процентов от измеряемой величины. Так, например, различия в значениях теплоемкости, обобщающих результаты разных авторов, приведенных Сосманом в 1927 г. [319] и Келли в 1949 г. [249], составляют всего 1—2 %. Учитывая, что обобщения Сосмана охватывают более широкий температурный интервал и что возможная ошибка в несколько процентов лежит в пределах требуемой точности любых современных теплофизических расчетов, мы сочли целесообразным представить в табл. 4.11 именно результаты Сосмана.

Известно, что для подавляющего большинства исследованных стеклообразующих веществ установлены резкие изменения теплоемкости (обычно составляющие несколько десятков процентов) в интервале стеклования. Природа такого рода эффектов рассмотрена в разделе 2.7. Как видно из табл. 4.11, ускоренный рост теплоемкости при повышении температуры наблюдается в районе интервала стеклования ( $\sim 1100$ — $1300$  °С) и для кварцевого стекла. Однако эффект этот, во-первых, относительно очень мал и, во-вторых, сильно растянут по температуре. В широком интервале температур зависимости теплоемкости от температуры могут быть

Т а б л и ц а 4.11

Значения истинной теплоемкости  
кварцевого стекла (усреднение результатов  
разных авторов, выполненное Сосманом [319])

$T, ^\circ\text{C}$	$C_p \cdot 10^{-3},$ Дж/(кг · К)	$T, ^\circ\text{C}$	$C_p \cdot 10^{-3},$ Дж/(кг · К)
—255	20.1	400	1088
—243	53.1	600	1150
—223	112	800	1196
—200	182	1000	1222
—150	333	1200	1268
—100	472	1400	1372
0	693	1600	1448
100	841	1700	1472
200	950		

П р и м е ч а н и е. Таблица сокращена.

представлены в виде степенных уравнений. Приводим одно такое уравнение — для расчета истинной теплоемкости в интервале температур 73—2000 К [249]:

$$C_p = 932 + 256 \cdot 10^{-3} T - 240 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Сравнение в интервале температур 90—600 К теплоемкостей кварцевых стекол, полученных разными методами и из разного сырья, показали, что значения удельных теплоемкостей в пределах погрешности измерений одинаковы [65]. То же вытекает из приведенных в [65] данных Института высоких температур АН СССР для интервала 1400—2600 К. Обобщение экспериментальных данных по теплоемкости кварцевого стекла в интервале 60—1000 К выполнено в [122].

## 4.9.2. Теплопроводность

Большинство оксидных стекол, включая и кварцевое, относится к группе так называемых полупрозрачных материалов, коэффициент теплопроводности которых в общем случае следует делить на две совершенно самостоятельные составляющие: фононную (ее также называют кондуктивной или истинной) теплопроводность и фотонную (лучистую) теплопроводность. Первая характерна для любых веществ, как прозрачных, так и непрозрачных. Она, согласно теоретическим представлениям, связана с другими характеристиками вещества следующим образом:

$$\lambda = \frac{1}{8} C_p \rho v l, \quad (4.39)$$

где  $v$  — скорость движения фононов (скорость звука), а  $l$  — средний свободный пробег фононов. Поскольку из приведенных



в правой части уравнения (4.39) характеристик стекла наиболее сильно от температуры зависит теплоемкость, именно температурная зависимость последней определяет и температурную зависимость фононной теплопроводности.

В интервале 80—240 К зависимость  $\lambda(T)$  можно аппроксимировать уравнением [65]

$$\lambda = 0.243 + 0.429 \cdot 10^{-2}T - 0.97 \cdot 10^{-6}T^2,$$

а в интервале 240—715 К — уравнением [65]

$$\lambda = 0.81 + 0.213 \cdot 10^{-2}T - 1.02 \cdot 10^{-6}T^2.*$$

Лучистая теплопроводность  $\lambda_r$  связана со способностью объема вещества излучать, пропускать и поглощать тепловые лучи.

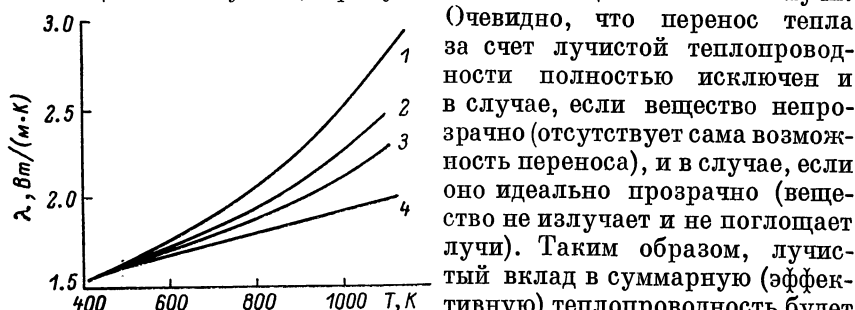


Рис. 4.30. Зависимость эффективных (1—3) и истинных (4) значений теплопроводности кварцевого стекла от температуры [121].

Марка стекла и толщина пластинок: 1 — КВ, 15 мм; 2 — КВ, 7 мм; 3 — КИ, 9.5 мм.

Очевидно, что перенос тепла за счет лучистой теплопроводности полностью исключен и в случае, если вещество непрозрачно (отсутствует сама возможность переноса), и в случае, если оно идеально прозрачно (вещество не излучает и не поглощает лучи). Таким образом, лучистый вклад в суммарную (эффективную) теплопроводность будет наибольшим в тех частях спектра, где имеет место существенное (но не чрезмерно сильное) поглощение. Вклад лучистой составляющей в теплопроводность должен также сильно

зависеть от толщины образца: чем толще образец, тем большая доля энергии, излученной некоторым микрообъемом вещества, будет поглощена самим веществом, что будет усиливать процесс теплообмена в веществе. В связи с тем, что, как известно, интенсивность излучения любым веществом энергии резко возрастает с повышением температуры, величина лучистой теплопроводности, пренебрежимо малая при температурах, близких к комнатной, становится заметной при температурах 300—400 °С и при дальнейшем росте температуры быстро увеличивается. Поскольку при температурах, представляющих практический интерес (до ~2000 К), интенсивность излучения черного тела в УФ-области спектра невелика, решающую роль в величине лучистой теплопроводности кварцевого стекла играет характер поглощения в ИК-области спектра. В результате наиболее сильно при высоких температурах на лучистую теплопроводность должно влиять со-

\* В работе [65] в значениях коэффициентов приведенных уравнений были допущены опечатки.

держание в кварцевом стекле гидроксильных групп (ср. § 4.13.1).

Все сказанное иллюстрируется результатами, приведенными на рис. 4.30. Как отмечается в [121], значения истинной теплопроводности совпадают в пределах погрешностей в 4 %. В то же время лучистая теплопроводность (представляющая собой разность эффективной и истинной теплопроводности) сильно зависит и от типа стекла, и от толщины пластинки. Повышенная лучистая теплопроводность стекла КВ несомненно связана с высокой концентрацией в нем гидроксильных групп (см. табл. 1.1). Экспериментальные данные по теплопроводности кварцевых стекол в интервале 60—1000 К обобщены в [122].

Если лучистая теплопроводность характеризует лучистое взаимодействие друг с другом отдельных участков внутри изделия, то взаимодействие изделия с внешними излучателями описывается степенью черноты (излучательной способностью) соответствующего вещества. Эта характеристика кварцевого стекла, так же как и лучистая теплопроводность, зависит в первую очередь от температуры, поглощения в ИК-области спектра и от толщины изделия. Некоторые зависимости степени черноты кварцевых стекол от температуры приведены в [121].

#### 4.9.3. Температуропроводность

Теплоинерционность вещества, т. е. характеристика скорости изменения его температуры под влиянием температурного градиента, зависит от теплопроводности вещества и от его теплоемкости. Так, для случая линейного распространения тепла по стержню имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = \frac{\lambda}{C_p \rho} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial l^2}\right)_t,$$

где  $l$  — линейный размер стержня. Величина  $a \equiv \lambda/C_p \rho$  носит название коэффициента температуропроводности. Его размерность —  $\text{м}^2/\text{с}$ . Данные по температуропроводности кварцевых стекол содержатся в [102, 121, 122].

#### 4.10. Химическая устойчивость

Хорошо известно, что все силикатные стекла воздействию кислот и воды противостоят значительно лучше, чем воздействию щелочных растворов. Однако в случае кварцевого стекла эффект этот выражен особенно сильно. Кварцевое стекло обладает устойчивостью по отношению к воде, кислотам и многим солям, значительно превосходящей устойчивость к этим реагентам любых известных в настоящее время оксидных стекол. В то же время по щелочестойкости, особенно в высококонцентрированных

щелочных растворах, оно имеет примерно тот же уровень, что и многие современные химико-лабораторные стекла, значительно уступая некоторым наиболее щелочеустойчивым стеклам [49, 104]. В табл. 4.12 и 4.13 приведены численные данные, характеризующие устойчивость кварцевых стекол по отношению к неко-

торым реагентам, а на рис. 4.31 показано влияние рН растворов на разрушение кварцевого стекла. Последний рисунок, в частности, демонстрирует линейность зависимости разрушения от

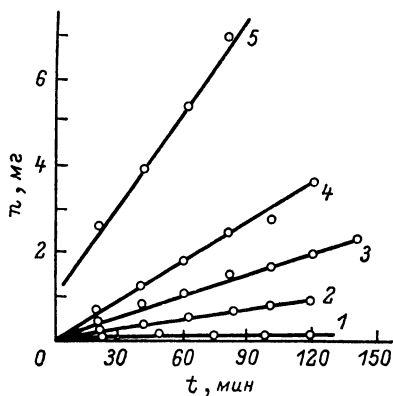


Рис. 4.31. Влияние рН раствора на растворение кварцевого стекла при комнатной температуре (зерновой метод, размеры зерен 280—540 мкм) [198].

$n$  — количество  $\text{SiO}_2$ , перешедшего в раствор с 1 г зерен. Значения рН: 1 — 8.7; 2 — 9.5; 3 — 10.4; 4 — 11.9; 5 — 12.7.

времени, что также является характерной особенностью этих стекол при воздействии на них любых химических реагентов.

Весьма существенное влияние на разрушение кварцевых стекол щелочными растворами оказывают примеси посторонних веществ в этих растворах. Подробное исследование такого влияния было предпринято Ока и Томозавой [281]. Наиболее сильное ингибирующее действие было установлено для хлоридов бериллия и кальция. При введении всего лишь 0.001 моля на литр этих хлоридов в децинормальный раствор едкого натра скорость разрушения кварцевого стекла при 80 °С уменьшилась в 3—5 раз.

Помимо щелочных растворов, кварцевое стекло относительно быстро разрушается в горячей фосфорной кислоте и особенно легко

Таблица 4.12

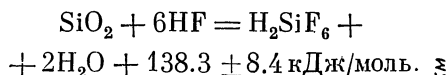
Устойчивость кварцевого стекла по отношению к концентрированным кислотам [316]

Кислота	$T$ , °С	Время воздействия, ч	Потеря массы $\cdot 10^5$ , кг/м <sup>2</sup>
$\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $\rho = 1840$ кг/м <sup>3</sup> )	20	240	1.6
	205	24	6
$\text{HNO}_3$ ( $\rho = 1400$ кг/м <sup>3</sup> )	20	240	6
	115	24	11
$\text{HCl}$ ( $\rho = 1190$ кг/м <sup>3</sup> )	20	240	18
	66	24	14
$\text{CH}_3\text{COOH}$ (70%)	108	24	1

**Устойчивость электронаплавленного кварцевого стекла  
по отношению к растворам щелочей при продолжительности  
воздействия 3 ч [49]**

Щелочь	Потеря массы, кг/100 м <sup>2</sup> , при температуре, °С					
	60	70	80	90	95	98
2 н. NaOH	4.4	—	19.3	43.6	64.5	—
0.5 н. NaOH	3.2	—	11.5	23.2	—	37.2
0.5 н. LiOH	—	2.9	6.0	12.5	—	—

в растворах фтористоводородной кислоты. Это обстоятельство широко используется на практике, например для удаления загрязненного поверхностного слоя при производстве кварцевых работ. Кинетика травления кварцевого стекла в растворах HF изучалась в [77, 175, 177, 244, 258, 330]. Химическое взаимодействие SiO<sub>2</sub> с раствором HF сопровождается выделением тепла [175] и может быть записано в следующем виде:



Установлено, что присутствующие в растворе ионы HF<sub>2</sub><sup>-</sup> более интенсивно взаимодействуют с SiO<sub>2</sub>, чем молекулы HF [175, 177, 244, 330]. На рис. 4.32 показана зависимость толщины удаленного слоя от времени травления для растворов HF разной концентрации [77]. Для сопоставления укажем, что, по данным [104], при 92.5 °С за 3 ч глубина разрушения кварцевого стекла в 5 н. NaOH составляет 3 мкм.

Взаимодействие растворов HF с поверхностью кварцевого стекла протекает наиболее интенсивно в местах расположения микротрещин (что используется для выявления положения поверхностных микротрещин при исследовании прочности [145]), по мере травления микротрещины удаляются, а сама поверхность приобретает характерную структуру, состоящую из беспорядочно расположенных круглых выступов диаметром 50—100 мкм и высотой 10—20 мкм, при этом площадь поверхности увеличивается на ~4 %. Образовавшаяся морфология поверхности сохраняется

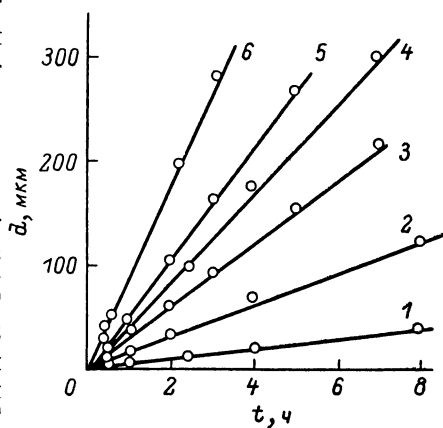


Рис. 4.32. Зависимость толщины удаленного поверхностного слоя стекла от времени выдержки в растворе фтористоводородной кислоты при комнатной температуре [77].

Концентрация растворов HF, мас. %: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 32.5; 4 — 35; 5 — 38; 6 — 45.

при дальнейшем травлении [330]. Бездефектная поверхность, полученная путем сильной огневой полировки, после травления остается бесструктурной [145].

Температурная зависимость скорости разрушения кварцевого стекла растворами HF и щелочей описывается выражением  $v = v_0 \exp(-E/RT)$ , где  $v_0$  — постоянная для данного реактива. Величина энергии активации для растворов HF по данным разных авторов колеблется от 22.2 [330] до 37.7—40.6 кДж/моль [77, 175, 244], в то время как для 0.5 н. раствора NaOH она равна 66.5 кДж/моль, для 2 н. раствора NaOH — 79.3 кДж/моль [49]. Кинетика разрушения кварцевого стекла как в растворе NaOH [104], так и в растворах HF [77], по-видимому, не зависит от способа производства стекла.

#### 4.11. Диффузия ионов

Диффузия ионов в кварцевом стекле более сложна, чем диффузия в других исследованных к настоящему времени стеклах. Диффузионный профиль в кварцевом стекле (по крайней мере для наиболее подробно исследованной в этом отношении натриевой диффузии) не может быть описан одним коэффициентом диффузии. Как правило, выделяются три диффузионные зоны с резко различающимися коэффициентами. В качестве характеристичной берут обычно вторую зону, к которой относится большинство приводимых в литературе данных (краткое обсуждение этого вопроса см. в [51]). Указанное обстоятельство, однако, может приводить к резкому увеличению расхождений в данных разных авторов.

На рис. 4.33 приведена взятая из [211] сводка всех основных результатов тех работ Фришата, в которых исследована диффузия натрия в различных типах кварцевых стекол. Из рисунка видно, что для большинства исследованных типов стекол температурная зависимость коэффициента диффузии может быть записана в форме уравнения Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT)$$

(где  $E_D$  — энергия активации, а  $D_0$  — постоянная) хотя и в довольно широких интервалах температур, но все же не охватывающих всю область температур, поддающихся исследованию. Фришат предлагает делить последнюю на три участка (на рис. 4.33 границы между ними обозначены разрывами), рассчитывая для каждого из них свои энергии активации. Такое деление, вероятно, в известной мере условно, и другие авторы его не придерживаются.

Из рис. 4.33 видно, что среди всех типов кварцевых стекол по значениям коэффициента диффузии натрия резко выделяется стекло, полученное парофазным синтезом (тип III). Этот результат хорошо согласуется с результатами двух других работ, в которых тоже сопоставлялась натриевая диффузия в кварцевых стеклах различных марок [51, 302].

Как известно, стекла парофазного синтеза характеризуются максимальным содержанием воды. Среди прочих стекол водосодержащими (хотя и содержащими в несколько раз меньше групп ОН) являются газонаплавленные стекла (тип II). В них коэффициент диффузии мало отличается от коэффициента диффузии других — «сухих» — стекол типов I и IV. Стекло типа III содержит наименьшее количество металлических примесей, в том числе ионов натрия. Однако в стекле типа IV хотя и содержится несколько больше примесей, чем в стекле III, но все равно их в десятки раз меньше, чем в стеклах типов I и II. Таким образом, связь рассматриваемого экспериментального факта с данными по содержанию примесей в стеклах соответствующих типов пока что представляется неотчетливой. Предположение о какой-то особой структуре стекол парофазного синтеза [51] также не представляется бесспорным, поскольку методы синтеза стекол типов III

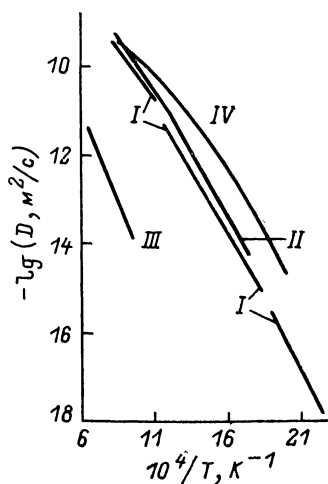


Рис. 4.33. Температурная зависимость коэффициента диффузии ионов натрия (определение с помощью меченых атомов) для разных типов кварцевого стекла [211].

I—IV — типы стекол.

и IV слишком близки, для того чтобы ожидать принципиального различия в структурах соответствующих стекол. Безусловно здесь требуются дополнительные исследования.

Фришлатом также подробно исследовано влияние на коэффициент диффузии натрия структурной температуры (на примере стекла Infrasil — тип I) [211]. Обнаруженные в этой работе эффекты невелики, но заведомо выходят за пределы погрешности эксперимента. Был обнаружен минимум коэффициента диффузии, приходящийся на структурную температуру, примерно равную 1300 °С. Это удовлетворительно коррелирует с соответствующей зависимостью плотности (см. § 4.1.2).

Данных по коэффициентам диффузии других катионов в кварцевых стеклах немного. По косвенным данным [197], коэффициенты диффузии лития и (что особенно удивительно) серебра при 380 °С примерно в 10 раз меньше, чем у натрия, а коэффициент диффузии калия примерно в 1000 раз меньше.

Что касается других катионов, то наиболее подробные данные на этот счет имеются в работе [52], основные результаты которой приведены в табл. 4.14. Следует обратить внимание на то, что для исследования здесь было выбрано парофазное стекло, т. е. стекло с особо низкими значениями коэффициента диффузии для натрия.

Коэффициенты диффузии примесных ионов в кварцевом стекле [52]

Ион	$D$ , м <sup>2</sup> /с, при температуре, °С			Энергия активации, кДж/моль.
	800	1000	1200	
Na <sup>+</sup>	$2.6 \cdot 10^{-13}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	$3.3 \cdot 10^{-12}$	84
Zn <sup>2+</sup>	$1.3 \cdot 10^{-17}$	$3.6 \cdot 10^{-16}$	$3.8 \cdot 10^{-15}$	189
Cd <sup>2+</sup>	$3.5 \cdot 10^{-18}$	$1.4 \cdot 10^{-16}$	$2.5 \cdot 10^{-15}$	218
Ca <sup>2+</sup>	$1.8 \cdot 10^{-18}$	$1.1 \cdot 10^{-16}$	$2.2 \cdot 10^{-15}$	239
Ba <sup>2+</sup>	$2 \cdot 10^{-19}$ *	$3.5 \cdot 10^{-17}$	$1.8 \cdot 10^{-15}$	306

\* Экстраполяция.

Вероятно, наименьшие по сравнению со всеми другими стеклами коэффициенты диффузии характерны в этом случае и для других изученных в работе катионов. В частности, по данным Фришата [211], для стекла Infrasil коэффициент диффузии кальция при 1000 °С составляет  $2 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с.

В заключение отметим, что, по данным [178], коэффициент диффузии кремния при 1200 °С в кварцевом стекле составляет  $1.3 \cdot 10^{-22}$  м<sup>2</sup>/с при энергии активации, равной 580 кДж/моль.

## 4.12. Электрические свойства стекол

### 4.12.1. Общие положения

По своему характеру закономерности поведения вещества в электрическом поле идентичны закономерностям его поведения в механическом поле (см. раздел 4.3). При приложении постоянного электрического поля к образцу, к поверхности которого прикреплены металлические обкладки (электроды), количество электричества  $Q$ , проходящего через подводящие провода, будет равно

$$Q = \frac{\epsilon_{\infty} S V}{4\pi d} + \frac{\Delta\epsilon S V}{4\pi d} \left[ 1 - \sum_{i=1}^n g_{\epsilon i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\epsilon i}}\right) \right] + \frac{\kappa S V}{d} t,$$

где  $\epsilon_{\infty}$  — «мгновенная» диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая проницаемость при «бесконечной» частоте);  $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$  (где  $\epsilon_0$  — «статическая» диэлектрическая проницаемость);  $\kappa$  — удельная электропроводность;  $V$  — поданное на образец напряжение;  $S$  — площадь образца;  $d$  — его толщина;  $\epsilon_{\infty}$  и  $\Delta\epsilon$  — безразмерные величины, характеризующие отношение заряда на электродах, между которыми помещен соответствующий диэлектрик, к заряду на таких же электродах, расположенных в пустоте.

При помещении вещества в синусоидальное электрическое поле оно поглощает часть мощности этого поля, которая идет на нагревание вещества. При не очень высоких температурах доля поглощаемой веществом мощности в случае переменного поля значительно (нередко на много порядков величины) превышает долю поглощаемой мощности, которая определяется удельной электропроводностью. Теория, описывающая поведение диэлектрика в переменном электрическом поле, по существу, идентична теории, описывающей поведение реального тела в переменном механическом поле (см. § 4.3.1). В обоих случаях основной характеристикой склонности вещества к нагреву за счет поглощения энергии того или иного поля является угол потерь  $\delta$  или (чаще) его тангенс. Несколько более подробно теория поведения стеклообразных веществ в постоянном и переменном электрических полях изложена в [95].

#### 4.12.2. Электропроводность

Ввиду того что подвижность и кремния, и кислорода, образующих кремнеземную сетку, чрезвычайно мала (ср., например, раздел 4.11), величина электропроводности кварцевого стекла должна в первую очередь определяться имеющимися в нем примесями (включая и гидроксилы). При этом подвижность относительно легкоподвижных примесей может в принципе существенно зависеть от содержания малоподвижных примесей и, вероятно, даже гораздо сильнее от видов дефектов в структуре стекла. В очень чистом стеклообразном кремнеземе, предварительно подвергнутом электролизу для удаления щелочных примесей, может иметь место и электронная проводимость [243]. Таким образом, электропроводность и диэлектрические потери должны сильно зависеть как от типа кварцевых стекол, так и от конкретных условий их производства.

На рис. 4.34, взятом из [98], сведены данные нескольких исследователей. Как видно из рисунка, сопротивление разных типов стекол может различаться на два и более порядка величины. При этом стоит обратить внимание на то, что различия между сопротивлениями стекол одного и того же типа, изготовленных разными фирмами, оказываются существенно меньшими. Главный вывод, который следует сделать из приведенных данных, заключается в том, что электронаплавленные и газонаплавленные стекла характеризуются существенно большей электропроводностью, чем стекла типов III и IV. Вероятно, это следует связать с большей чистотой последних. Электропроводность стеклообразного кремнезема в области более высоких температур исследовалась в [70, 93, 334]. Результаты работ [70] и [334] вполне удовлетворительно согласуются между собой, в то время как результаты работы [93] в высокотемпературной области резко отличаются от данных первых двух работ. Данные работы [70] охватывают



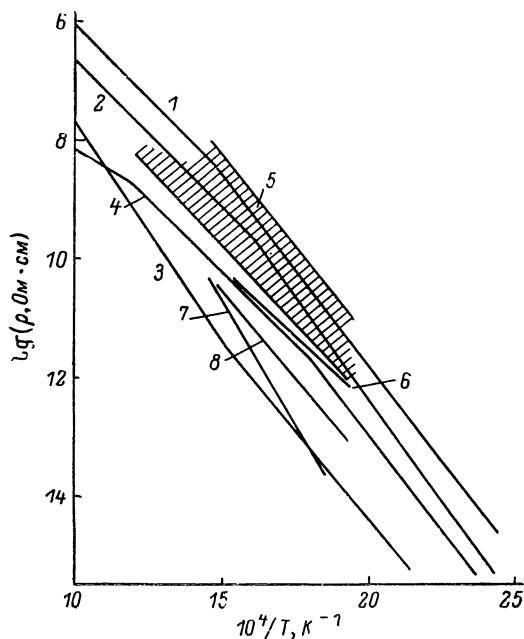


Рис. 4.34. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления различных кварцевых стекол.

1 — газонаплавленное стекло [283]; 2 — электронаплавленное [283]; 3 — паросинтетическое (фирмы «Термал синдикат») [283]; 4 — паросинтетическое (фирмы «Корнинг») [283]; 5 — область электронаплавленных и газонаплавленных стекол, выплавленных из разного сырья [98, 149]; 6 — паросинтетическое стекло [98]; 7 — безгидроксильное [98]; 8 — то же после прогрева при 1200 °C в течение 4 ч [98].

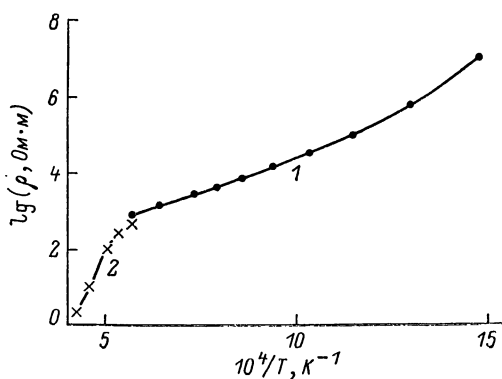


Рис. 4.35. Температурная зависимость удельного сопротивления стекла КВ (газонаплавленное стекло) в широком интервале температур [70].

Газовая атмосфера при измерениях: 1 — воздух, 1 атм; 2 — аргон, 0,5 атм,

наиболее широкий температурный интервал, и поэтому на рис. 4.35 приведены именно они. Как видно, в обычно применяемых для изображения температурных зависимостей электропроводности стеклообразующих веществ координатах  $\lg \rho$ ,  $1/T$  кривая имеет ярко выраженный S-образный характер. Такой вид зависимости, насколько нам известно, до сих пор не наблюдался ни в каких других исследованиях электропроводности стеклообразующих оксидных веществ в метастабильном состоянии.

#### 4.12.3. Диэлектрическая проницаемость

Согласно данным [207], диэлектрическая проницаемость кварцевых стекол, измеренная на частоте 1 кГц, очень мало изменяется как при изменении типа стекла (было исследовано около двух десятков разных стекол), так и при изменении температуры от 5.5 до 360 К. В среднем для стекол с относительно низким содержанием гидроксильных групп (менее 0.04 мас.%)  $\epsilon$  постепенно возрастает от  $3.795 \pm 0.003$  при 5.5 К до  $3.815 \pm 0.004$  при 360 К. Для стекол, содержащих более 0.08 мас.% ОН,  $\epsilon$  меняется соответственно от  $3.812 \pm 0.004$  до  $3.829 \pm 0.004$ . При дальнейшем повышении температуры всегда достигается область температур, где  $\epsilon$  начинает существенно возрастать. Такой рост (на 1—2 и более единиц) начинается тем раньше, чем меньше частота переменного поля и чем выше электропроводность исследуемого стекла. Подробное исследование таких зависимостей было выполнено в работе [283]. В этой работе было также установлено сильное влияние на температурные зависимости диэлектрической проницаемости некоторых стекол их предварительной тепловой обработки.

Было показано, что даже при наинизшей из изученных частот — 95 Гц — существенный рост диэлектрической проницаемости ни для одного из исследованных в [283] стекол (ср. рис. 4.34) не начинался при температурах, меньших чем 300 °С.

#### 4.12.4. Диэлектрические потери

В области низких температур (0—250 К) на температурных зависимостях диэлектрических потерь может наблюдаться до трех максимумов [267]. Первый из них лежит в области ниже 1.3 К. Его интенсивность возрастает с повышением концентрации групп ОН. Второй максимум в области 20—50 К определяется теми же перемещениями частиц (возможно, это мостиковые атомы кислорода), что и соответствующий максимум на кривых интенсивности внутреннего трения. Ни высота, ни положение максимума не связаны с типом стекла и, следовательно, определяются особенностями самой кремнекислородной сетки. Третий максимум в области ~240 К наблюдается у стекол, содержащих примеси алюминия (электронаплавленные, газонаплавленные). На рис. 4.36 при-

Диэлектрические потери стекла  
Corning 7940 [263]

T, °C	tg δ		
	100 Гц	1 кГц	10 кГц
25	0.00002	0.00002	0.00002
200	0.00052	0.00012	0.00004
300	0.080	0.0072	0.00072
400	1.0	0.2	0.022

ведены температурные зависимости диэлектрических потерь для всех четырех типов стекол.

При увеличении частоты максимумы потерь сдвигаются в область более высоких температур.

Согласно всем имеющимся в литературе данным [102], начиная со 100—150 °C потери любых кварцевых стекол растут с темпера-

турой, причем тем быстрее, чем ниже частота. Однако при этом величина потерь кварцевых стекол остается существенно ниже потерь подавляющего большинства других промышленных стекол. Некоторые характерные данные приведены в табл. 4.15.

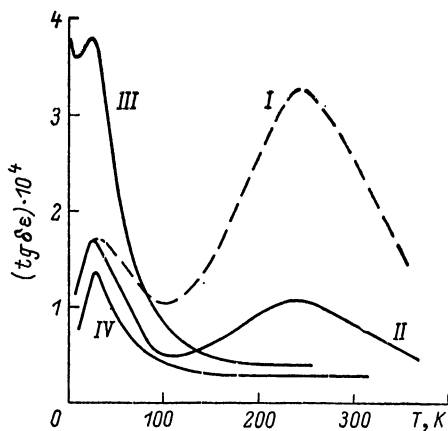


Рис. 4.36. Общий характер температурной зависимости диэлектрических потерь кварцевых стекол разного типа в области низких температур [207].

## 4.12.5. Высокотемпературный электролиз

Значительный интерес для оценки подвижности различных ионов в кварцевом стекле и выяснения природы проводимости имеют данные по высокотемпературному электролизу. Приложение постоянного

напряжения к нагретому до высоких температур образцу вызывает миграцию ионов щелочных примесей к катоду. Из-за низкой подвижности немостиковых ионов кислорода такое движение катионов становится возможным при условии, если образующиеся катионные вакансии могут заполняться какими-либо диффундирующими извне катионами. В случае, если в качестве анода используется неактивный (платиновый) электрод, компенсация катионных вакансий происходит за счет ионов водорода, попадающих в образец вследствие взаимодействия стекла с па-

рами воды из окружающей среды [235]. Интересно отметить, что в чистом паросинтетическом стекле подвижность протонов в электрическом поле чрезвычайно мала, но она резко возрастает при введении в стекло примесей алюминия [217].

В случае, если анод содержит щелочные или другие подвижные ионы, их удается вводить в стекло, заменяя содержащиеся в нем примесные подвижные ионы (преимущественно ионы натрия). На основе таких экспериментов было, в частности, установлено [197], что из всех щелочных ионов ионы натрия обладают наибольшей подвижностью. Подвижность лития оказывается примерно на порядок величины меньше, а подвижность калия — на три порядка меньше.

## 4.13. Спектральные свойства

### 4.13.1. Поглощение света

#### 4.13.1.1. Общие положения

Поглощение света образцом стекла в общем виде описывается уравнениями

$$I = I_0 \exp(-a'd), \quad (4.40)$$

$$-\ln(I/I_0) = a'd = D' \quad (4.41)$$

или

$$-\lg(I/I_0) = ad = D, \quad (4.42)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $I$  — интенсивность проходящего света;  $d$  — толщина образца;  $a'$  — натуральный показатель поглощения,  $\text{мм}^{-1}$ ,  $\text{см}^{-1}$  или  $\text{м}^{-1}$ ;  $a$  — показатель поглощения,  $\text{мм}^{-1}$ ,  $\text{см}^{-1}$  или  $\text{м}^{-1}$ .\*

Безразмерная величина  $D'$  (или  $D$ ) называется оптической плотностью. Величины показателей поглощения и оптической плотности, выраженные в натуральных и десятичных логарифмах, соотносятся между собой как

$$a = 0.4343a', \quad (4.43)$$

$$D = 0.4343D'. \quad (4.44)$$

Величины  $a'$  и  $a$  численно равны обратным значениям толщин образцов, при которых проходящий свет ослабляется в  $e$  или 10 раз соответственно. Они зависят от природы и концентрации поглощающей примеси, длины волны света и температуры.

Уравнения (4.40)—(4.42) характеризуют только поглощение света объемом образца или изделия. В то же время при определе-

---

\* В волоконной оптике используется показатель поглощения  $\alpha$ , выраженный в децибелах на километр:  $\alpha \text{ (дБ/км)} = 1 \cdot 10^6 a \text{ см}^{-1} = 4.3 \cdot 10^5 a' \text{ см}^{-1}$ .

нии общего ослабления интенсивности света, проходящего через образец, необходимо учитывать потери на отражение на границах стекло—воздух. Поэтому измеряемая прибором интенсивность  $I_{\text{изм}}$  с учетом двукратного отражения света равна

$$I_{\text{изм}} = I(1 - R)^2, \quad (4.45)$$

где  $R$  — коэффициент отражения при нормальном падении луча, зависящий от показателя преломления  $n$  образца при данной длине волны:

$$R = \left( \frac{n - 1}{n + 1} \right)^2. \quad (4.46)$$

Измеряемое пропускание  $\tau_{\text{изм}}$  образца записывается в виде

$$\tau_{\text{изм}} = I_{\text{изм}}/I_0 = (1 - R)^2 e^{-a'd} = (1 - R)^2 \cdot 10^{-ad}, \quad (4.47)$$

$$D'_{\text{изм}} = -\ln \tau_{\text{изм}} = -2 \ln(1 - R) + a'd = D'_{\text{отр}} + D', \quad (4.48)$$

$$D_{\text{изм}} = -\lg \tau_{\text{изм}} = -2 \lg(1 - R) + ad = D_{\text{отр}} + D. \quad (4.49)$$

Величины  $D'_{\text{отр}}$  и  $D_{\text{отр}}$  носят название поправок на отражение, вносимых при расчете  $a'$  и  $a$  по экспериментальным данным.

Во многих практических случаях величины показателей поглощения оказываются пропорциональными концентрации красящей примеси  $C$  в стекле:

$$a' = kC, \quad (4.50)$$

$$a = \epsilon C. \quad (4.51)$$

Тогда поглощение света в стекле описывается законом Бугера — Ламберта — Бера:

$$-\ln(I/I_0) = kCd = D' \quad (4.52)$$

или

$$-\lg(I/I_0) = \epsilon Cd = D, \quad (4.53)$$

$$\epsilon = 0.4343k. \quad (4.54)$$

Коэффициенты пропорциональности  $k$  и  $\epsilon$  носят название коэффициентов экстинкции. Они численно равны обратной величине концентрации примесей в веществе, при которой образец толщиной в 1 см ослабляет свет в  $e$  или 10 раз соответственно, и имеют размерность, обратную произведению  $Cd$ . Величины коэффициентов экстинкции  $k$  и  $\epsilon$  будут различными в зависимости от способов выражения единиц концентрации (см. примечание к стр. 24). При использовании молярных концентраций (моль·л<sup>-1</sup>) величины  $k$  и  $\epsilon$  носят название молярных показателей поглощения или молярных коэффициентов экстинкции и имеют размерность «моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>». Если концентрации выражены в молярных или массовых процентах, то коэффициенты экстинкции  $k'$  ( $\epsilon'$ ) и  $k''$  ( $\epsilon''$ ) выражаются в единицах «мол.%<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>» и «мас.%<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>» соот-

ветственно. Между соотношениями коэффициентов экстинкции, выраженных в различных единицах —  $k$  (моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>),  $k'$  (мол. %<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) и  $k''$  (мас. %<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), — применительно к примесям

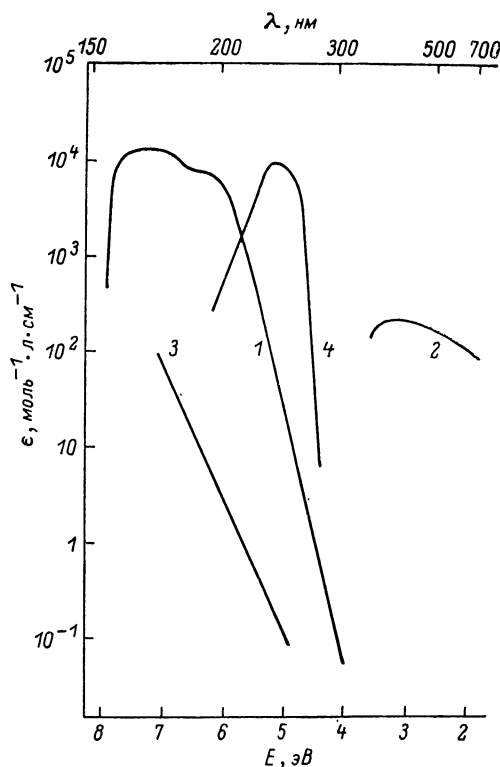


Рис. 4.37. Зависимость молярного коэффициента экстинкции примесей  $\text{Ti}^{4+}$  (1),  $\text{Ti}^{3+}$  (2),  $\text{Ge}^{4+}$  (3),  $\text{Ge}^{2+}$  (4) от длины волны света [306].

в стеклообразном кремнеземе имеет место следующее соотношение:

$$k = 2.72k' = 0.045Mk'' \quad (4.55)$$

или

$$k' = \frac{M}{60} k'' = 0.367k, \quad (4.56)$$

$$k'' = \frac{60}{M} k' = \frac{22}{M} k, \quad (4.57)$$

где  $M$  — молекулярная (или атомная) масса красящей примеси. Точно такие же соотношения имеют место и для величин  $\epsilon$ ,  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ .

Величина коэффициента экстинкции зависит от природы поглощающей примеси, длины волны света и температуры. В качестве примера на рис. 4.37 даны зависимости коэффициента экстинкции примесей ионов  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$  от длины волны света, взя-

тые из [306]. Зная коэффициент экстинкции при данной длине волны  $\lambda$ , легко рассчитать концентрацию красящей примеси по величине поглощения (в том случае, конечно, если для данной примеси соблюдается закон Бугера—Ламберта—Бера):

$$C = D'_\lambda / k_\lambda d. \quad (4.58)$$

Концентрацию центров поглощения можно оценить по параметрам полосы поглощения — показателю поглощения  $a$ , показателю преломления  $n$  в максимуме полосы поглощения и полуширине полосы  $U$  — по формуле Смакулы:

$$N = \frac{1.29 \cdot 10^{17}}{f} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} aU, \quad (4.59)$$

где  $N$  — число центров поглощения в  $1 \text{ см}^3$ ;  $a$  выражено в обратных сантиметрах,  $U$  — в электронвольтах; \*  $f$  — сила осцилляторов — доля осцилляторов, способных поглощать свет с данной длиной волны.

Уравнение (4.59) применимо только в том случае, если полоса поглощения простая, определяется одним типом центров поглощения. Кроме того, для расчета по (4.59) необходимо знать величину  $f$ , которая должна быть оценена из других экспериментов.

Следует обратить внимание на тот факт, что при переходе от уравнений (4.41) и (4.52) к (4.42) и (4.53) и обратно величины показателей поглощения, коэффициентов экстинкции и оптической плотности будут численно различаться. Пока не существует специальных терминов для обозначения вышеперечисленных параметров в зависимости от используемого основания логарифмов. Это создает известные трудности при анализе литературных данных, так как авторы не всегда оговаривают, какой логарифмической шкалой они пользуются.

#### 4.13.1.2. Обзор экспериментальных данных

Чистый стеклообразный кремнезем прозрачен в широкой области спектра — от 160 до  $\sim 3500$  нм. Коротковолновая область пропускания ограничена краем полосы фундаментального поглощения, обусловленного природой химической связи Si—O. Край поглощения чистого паросинтетического стекла ( $a=400 \text{ см}^{-1}$ ) находится в области 153 нм. При повышении температуры край фундаментального поглощения смещается в сторону больших длин волн и при  $1000^\circ \text{C}$  находится в области 190 нм [202]. Длинноволновая граница поглощения стеклообразного кремнезема обусловлена собственными колебаниями связи Si—O и ее обертонами.

Из-за наличия всевозможных примесей и дефектов в спектрах поглощения кварцевых стекол могут появляться различные по-

---

\* Монохроматический свет можно охарактеризовать длиной волны  $\lambda$  (нм, мкм), либо частотой  $\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ ), либо энергией кванта в электронвольтах  $E$ :  $\nu=10^4/\lambda$ ,  $E=4.239/\lambda$ , где  $\lambda$  выражена в микрометрах,

лосы поглощения. В УФ- и видимой областях спектра полосы поглощения обусловлены электронными переходами, в ИК-области спектра — колебаниями атомов в сетке  $\text{SiO}_2$ .

Наиболее характерными для промышленных видов кварцевых стекол в УФ-области спектра являются полосы поглощения 245, 205, 190 и 163 нм. Полоса 245 нм имеется во всех стеклах, наплавленных в восстановительных условиях из природного или синтетического кварца. Интенсивность этой полосы зависит как от содержания примесей, так и от окислительно-восстановительных условий плавки [189, 213, 214, 216], поэтому на интенсивность поглощения при 245 нм влияют такие важные параметры технологического процесса, как вид исходного сырьевого материала [47], величина остаточного давления газов в печи при вакуумной плавке и восстановительная способность материала тигля [131].

В стеклах, полученных высокотемпературным гидролизом или окислением тетраоксида кремния, полоса поглощения в области 245 нм отсутствует. Не наблюдается она также и в стеклах, полученных плавлением кварца в окислительных условиях [189, 215]. С полосой поглощения в области 245 нм связаны полосы люминесценции (см. § 4.13.2) в области 280, 294 и 396 нм [3, 10].

Результаты тщательного исследования природы полосы в области 245 нм и связанных с ней полос люминесценции, приведенные в [3, 10, 133], показывают, что полоса в области 245 нм сложная и состоит из двух полос с максимумами при 248 и 242 нм. Полоса поглощения 248 нм и связанная с ней полоса люминесценции в области 280 нм обусловлены собственными дефектами сетки — кислородными вакансиями  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ . Эта полоса характерна для стекол, наплавленных в сильно восстановительных условиях, а также для любых стекол, подвергнутых воздействию быстрых нейтронов (см. главу 5). Восстановительные условия плавки, способствующие частичному восстановлению кремния, и обусловленное этим повышение концентрации кислородных вакансий приводят к росту интенсивности полосы поглощения 248 нм.

Полоса поглощения 242 нм и связанная с ней люминесценция в области 294 и 396 нм характерны для стекол, наплавленных в восстановительных условиях и содержащих примеси германия [3, 10, 190, 214, 215]. Полосу поглощения 242 нм обуславливают примеси частично восстановленного (предположительно до  $\text{Ge}^{2+}$ ) германия, образующие кислородные вакансии типа  $\text{Si}^{3+}-\text{Ge}^{2+}$ . В природном кварце примесь германия изоморфно замещает кремний и обычно присутствует в количестве  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  мас. % [190]. В таком же количестве он находится и в стеклах, наплавленных разными способами из природного кварца [10, 46]. Величина коэффициента экстинкции  $\text{Ge}^{2+}$  в области 242 нм достаточно велика ( $k_{\text{Ge}^{2+}} = 20\,000$  (моль  $\text{Ge}^{2+}$ ) $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$  [306]),\* поэтому небольшой

---

\* Если предположить, что поглощение в области 242 нм связано не с  $\text{Ge}^{2+}$ , а с  $\text{Ge}^{3+}$ , то величина коэффициента экстинкции уменьшится в 1,5 раза:  $k_{\text{Ge}^{3+}} = 13\,300$  (моль  $\text{Ge}^{3+}$ ) $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$ .



доли  $\text{Ge}^{3+}$  ( $\sim 5\text{--}20\%$ ) от общего количества примеси германия достаточно, чтобы обусловить наблюдаемую на практике интенсивность поглощения в области 242 нм [10].

Концентрация частично восстановленных атомов германия зависит как от общей концентрации этой примеси в стекле, так и от окислительно-восстановительных условий синтеза и может изменяться в довольно широких пределах. Это обстоятельство приводит к тому, что интенсивность поглощения кварцевых стекол в области 242 нм зависит от вида сырьевого материала и условий плавки.

Кроме частично восстановленного германия, поглощение в области 242 нм могут вызывать примеси трехвалентного железа [10, 144], обладающие высоким коэффициентом экстинкции в данной области ( $k_{\text{Fe}^{3+}} = 14\,500$  (моль  $\text{Fe}^{3+}$ ) $^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ ) [144].

Чувствительность полос поглощения в области 242 и 248 нм к окислительно-восстановительным условиям плавки (а следовательно, и к концентрации кислородных вакансий) использовалась различными исследователями как для оценки концентрации кислородных вакансий (по уравнению (4.59)) [215], так и для изучения окислительно-восстановительных процессов, происходящих при тепловой обработке кварцевого стекла в области температур отжига [172, 233, 235].

За полосу поглощения в области 200—205 нм ответственны примеси щелочных ионов, связанные с немостиковым атомом кислорода. Стекла, содержащие добавки K, Rb и Cs, имеют полосу поглощения с максимумом  $\sim 205$  нм, а с добавками Na — в области 200 нм [260]. Введение в стекло примесей алюминия приводит к связыванию щелочных примесей в алюминатные комплексы  $[\text{AlO}_4]^- \text{R}^+$  и к резкому уменьшению количества немостиковых атомов кислорода, связанных со щелочами. Поэтому введение алюминия ведет к исчезновению полосы в области 205 нм [260].

Полоса поглощения в области 190 нм обусловлена примесями двухвалентного железа (коэффициент экстинкции  $\text{Fe}^{2+}$  при 190 нм  $k_{\text{Fe}^{2+}} = 34\,000$  (моль  $\text{Fe}^{2+}$ ) $^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$  [144].

Таким образом, примесь железа, являясь одной из наиболее характерных примесей в кварцевых стеклах, наплавленных из природного или синтетического  $\text{SiO}_2$ , оказывает сильное влияние на их поглощение в УФ-области спектра, обуславливая полосы поглощения 190 и 242 нм. При одинаковом содержании примесей железа стекла восстановительного синтеза имеют относительно более интенсивную полосу 190 нм и менее интенсивную полосу 242 нм по сравнению со стеклами нейтрального синтеза. Окислительно-восстановительные процессы, происходящие при термообработке стекла и приводящие к изменению соотношения  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , вызывают перераспределение интенсивностей соответствующих полос поглощения [144].

Полоса поглощения в области 163 нм, по-видимому, связана с собственными заряженными дефектами кремнекислородной сетки типа оборванной связи  $\equiv \text{Si}^+$  [141, 224].

Высокая чувствительность спектральных характеристик квар-

цевого стекла к составу примесей и дефектам кремнекислородной сетки обуславливает большое разнообразие спектров поглощения кварцевых стекол в зависимости от вида сырья и способа их получения. В качестве примера на рис. 4.38 приведены спектры поглощения ряда промышленных стекол в УФ-области [146].

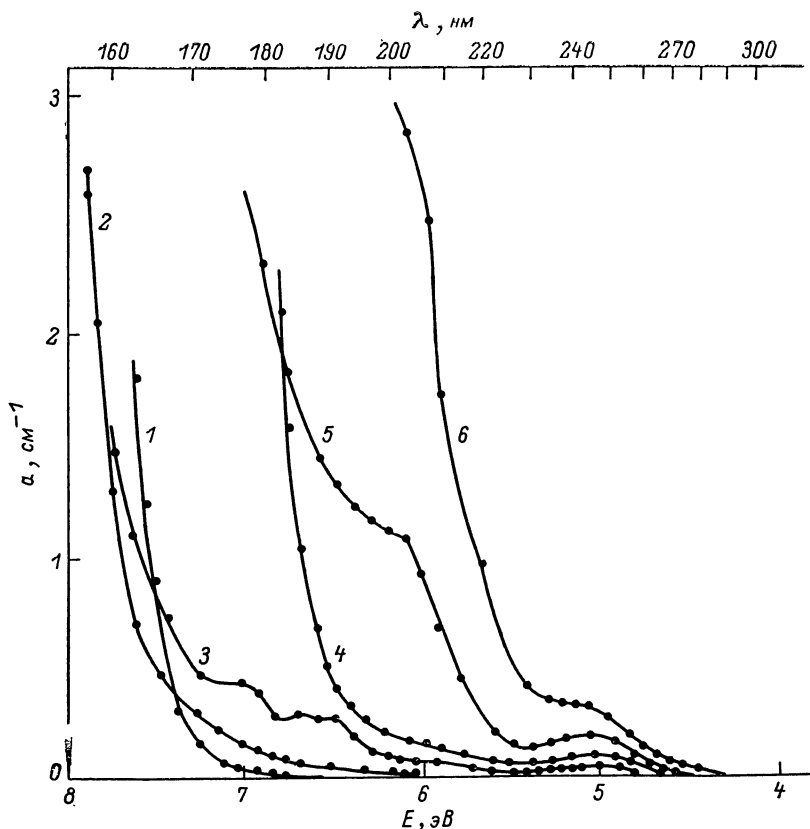


Рис. 4.38. Спектры поглощения различных кварцевых стекол [47].

1 — парасинтетическое стекло; 2 — плазменное (окисление  $\text{SiCl}_4$ ); 3 — газонаплавленное (из искусственного кварца); 4—6 — электронаплавленные (восстановительные условия): 4 — стекло из актасского молочно-белого кварца, 5 — из кыштымского гранулированного кварца, 6 — из волынского горного хрусталя.

Помимо вышеперечисленных полос поглощения, в кварцевых стеклах могут наблюдаться и другие полосы, обусловленные примесями  $d$ - и  $f$ -элементов в кварцевом стекле [62, 112, 143, 305], а также примесями ряда других элементов, например Ge [306] и Sn [62]. Многие из примесей  $d$ -элементов в заметных количествах входят в состав естественных примесей в природном кварце, ряд других, таких как примеси  $f$ -элементов и олова, могут специально вводиться в стеклообразный кремнезем для придания ему нужных спектральных свойств [62, 112].

Таблица 4.16

Коэффициенты молярной экстинкции  
различных примесей, рассчитанные  
по данным литературы

Примесь	$\lambda$ , нм	$k$ , моль <sup>-1</sup> ·д·см <sup>-1</sup>	Литература
Fe <sup>2+</sup>	190	$3.4 \cdot 10^4$	} [144]
Fe <sup>3+</sup>	242	$1.5 \cdot 10^4$	
Ge <sup>2+</sup>	242	$2.1 \cdot 10^4$	} [306]
Ti <sup>3+</sup>	400	$4.1 \cdot 10^2$	
Ti <sup>4+</sup>	200	$1.1 \cdot 10^4$	
	242	$2.3 \cdot 10^2$	
Ce <sup>3+</sup>	320	$7.8 \cdot 10^2$	} [62]
Eu <sup>3+</sup>	270	$1.5 \cdot 10^3$	
Sn <sup>2+</sup>	250	$6.2 \cdot 10^3$	
ОН	2730	77.5	[325]
		58	[324]
		90.5	[315]
Si—H	4440	35	[313]

В табл. 4.16 приведены данные о коэффициентах экстинкции ряда примесных элементов (при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения), полученные при обработке данных литературы.

В связи с использованием кварцевого стекла в волоконной оптике [153] важной в практическом отношении его характеристикой является пропускание в ближней ИК-области спектра 1.0—1.4 мкм. В [143] методом термооптической интерферометрии были определены коэффициенты экстинкции ряда красящих примесей при длине волны 1.06 мкм и приведено сравнение полученных результатов с результатами, опубликованными ранее, которые были получены экстраполяцией кривых спектрального поглощения в длинноволновую область. Полученные данные приведены в табл. 4.17, заимствованной из [143]. Выявленные расхождения на несколько порядков величины в коэффициентах экстинкции титана и марганца объясняются недостатками применяемой ранее методики (необходимость далекой экстраполяции, невозможность учета эффектов, связанных с рассеянием в объеме стекла). В [143] использовался метод, лишенный этих недостатков.

Помимо примесей металлов, на поглощение кварцевых стекол оказывает влияние структурная вода, которая в стеклообразном кремнеземе существует в виде неассоциированных групп ОН, ответственных за появление ряда полос поглощения в ИК-области спектра: 2.7, 2.2, 1.38 и 0.95 мкм. Полоса поглощения 2.7 мкм вызвана валентными колебаниями гидроксила, связанного с кремнекислородным тетраэдром. Поглощение при 2.2 мкм является результатом комбинации частот валентного ( $3700 \text{ см}^{-1}$ ) и деформа-

Т а б л и ц а 4.17

Коэффициенты экстинкции красящих примесей в стеклообразном кремнеземе по данным [143]

Леггирующая добавка	Условия наплавления	Коэффициент экстинкции $\epsilon$ на $\lambda = 1.06$ мкм, * см <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup> · л		Концентрация добавки на уровне потерь 20 дБ/км ( $\lambda = 1.06$ мкм), моль/л	
		результаты работы [143]	вычислено по данным работ [305, 306]	результаты работы [143]	вычислено по данным работ [305, 306]
TiO <sub>2</sub>	Нейтральные	0.030 ± 0.006	42	(1.5 ± 0.3) · 10 <sup>-3</sup>	5 · 10 <sup>-7</sup>
	Восстановительные	0.040 ± 0.008	—	(1.3 ± 0.3) · 10 <sup>-3</sup>	—
	Нейтральные	2.7 ± 0.6	13.5	(1.7 ± 0.4) · 10 <sup>-3</sup>	2 · 10 <sup>-6</sup>
	Восстановительные	2.2 ± 0.5	—	(2.0 ± 0.4) · 10 <sup>-5</sup>	—
	Нейтральные	20.0 ± 4.4	20	(1.0 ± 0.2) · 10 <sup>-6</sup>	1 · 10 <sup>-6</sup>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Восстановительные	11.0 ± 2.4	—	(4.2 ± 0.9) · 10 <sup>-6</sup>	—
	Нейтральные	7.7 ± 1.7	5	(6.0 ± 1.0) · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-6</sup>
	Восстановительные	(32.5 ± 7.0) **	—	(1.4 ± 0.3) · 10 <sup>-6</sup>	—
NiO <sub>2</sub>	Нейтральные	0.50 ± 0.10	3	(4.0 ± 0.9) · 10 <sup>-5</sup>	7 · 10 <sup>-6</sup>
	Восстановительные	0.65 ± 0.14	—	(3.0 ± 0.7) · 10 <sup>-5</sup>	—
	Нейтральные	0.27 ± 0.06	0	(1.7 ± 0.3) · 10 <sup>-4</sup>	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Восстановительные	(5.0 ± 1.0) **	—	(1.0 ± 0.2) · 10 <sup>-5</sup>	—
	Нейтральные	6.5 ± 1.0	4	(3.0 ± 0.5) · 10 <sup>-6</sup>	5 · 10 <sup>-6</sup>
	Восстановительные	4.7 ± 0.7	—	(4.0 ± 0.6) · 10 <sup>-6</sup>	—
MnO <sub>2</sub>	Нейтральные	0.010 ± 0.001	2	(2.0 ± 0.2) · 10 <sup>-3</sup>	1 · 10 <sup>-5</sup>
	Восстановительные	0.010 ± 0.001	—	(2.0 ± 0.2) · 10 <sup>-3</sup>	—

\* При вычислении коэффициента экстинкции использовался логарифм при основании 10.

\*\* Образцы отличались значительной неоднородностью.

пионного ( $870 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний гидроксила. Полосы при  $1.38$  и  $0.95 \text{ мкм}$  связаны с обертонами валентного колебания гидроксила.

В табл. 4.16 представлены данные коэффициента экстинкции групп ОН при частоте, соответствующей максимуму полосы поглощения. Коэффициенты экстинкции групп ОН определялись рядом исследователей [315, 324, 325] по сопоставлению потерь массы и уменьшения поглощения в области  $2.7 \text{ мкм}$  при длительной термообработке образцов. Полученные разными авторами данные несколько отличаются друг от друга. Значения коэффициента экстинкции используются для определения концентрации групп ОН по интенсивности поглощения.\* Впервые коэффициент экстинкции групп ОН был определен Стефенсоном и Джеком в 1960 г. с точностью  $\pm 7\%$ :  $k_{\text{ОН}} = 77.5 \text{ л}/(\text{г-моль} \cdot \text{см})$  [325]. Это значение наиболее часто используется в литературе для оценки концентрации групп ОН в стекле. Чаще всего концентрацию групп ОН выражают в массовых процентах, в этом случае из (4.57) следует, что  $k'_{\text{ОН}} = 100 \text{ мас.}\%^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  ( $10 \text{ мас.}\%^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$ ), и уравнение для расчета концентрации групп ОН по (4.58) становится очень простым:

$$C_{\text{ОН}} = \frac{D'_{2.73}}{100d} = 0.1 \frac{D'_{2.73}}{d'} = 0.23 \frac{D_{2.73}}{d'} \text{ мас.}\%, \quad (4.60)$$

где  $d$  и  $d'$  — толщина образца, выраженная в сантиметрах и миллиметрах соответственно;  $D'$  и  $D$  — оптическая плотность, рассчитанная с помощью натуральных или десятичных логарифмов соответственно.

#### 4.13.1.3. Влияние тепловой обработки на спектральное поглощение

В быстро охлажденном расплаве кремнезема замораживаются разнообразные химические равновесия (см. раздел 2.6), устанавливающие количественные соотношения между концентрациями примесей, находящимися в различных структурных состояниях, и дефектами кремнекислородной сетки. Тепловая обработка стекла в области температур отжига и размягчения ( $1000$ — $1300^\circ\text{C}$ ) сопровождается сдвигом химических равновесий, приводящим к изменению концентраций примесей, находящихся в том или ином структурном состоянии, концентраций тех или иных дефектов сетки. Такие изменения могут отражаться на спектральных свойствах кварцевых стекол. Здесь мы рассмотрим эффекты, связанные с окислительно-восстановительными процессами, приводящими к изменению концентрации кислородных вакансий за счет восстановления групп ОН, к изменению структурного состояния красящих примесей, к образованию областей локальной нестехиометрии.

---

\* Следует иметь в виду, что по реакции (2.22) одна молекула образует две группы ОН, поэтому  $k_{\text{H}_2\text{O}} = 2k_{\text{ОН}}$ .

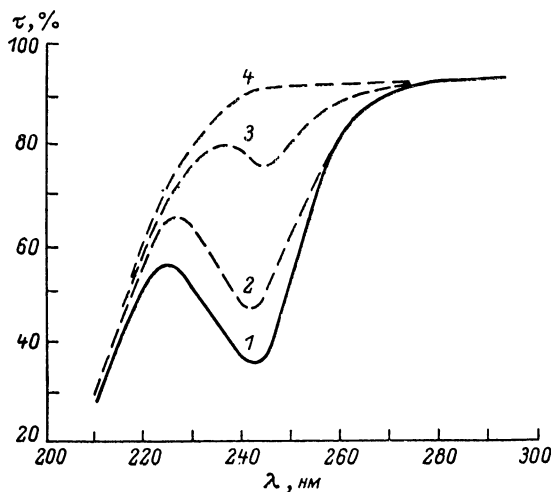


Рис. 4.39. Изменение светопропускания образца газонаплавленного стекла толщиной 25 мм в области 240 нм после тепловой обработки разной продолжительности в вакууме при 1050 °С [172].

Время, ч: 1 — 0; 2 — 22.5; 3 — 40.5; 4 — 85.

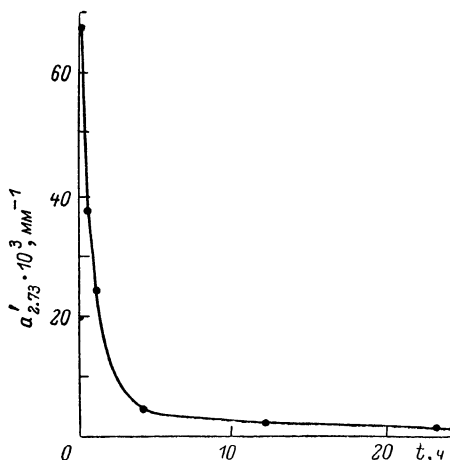
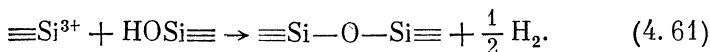


Рис. 4.40. Зависимость натурального показателя поглощения в области 2.73 мкм от времени тепловой обработки при 1000 °С образца стекла толщиной 1.5 мм, полученного плавлением кварца в атмосфере, содержащей 23 %  $\text{H}_2$  и 77 %  $\text{He}$  [323].

При тепловой обработке стекол, наплавленных в среде водорода, и газонаплавленных стекол происходит уменьшение интенсивности поглощения в области 245 нм, сопровождающееся уменьшением концентрации групп ОН (рис. 4.39 и 4.40) [172, 233, 324]. Этот процесс был впервые детально изучен Хетерингтоном и Джеком [172, 233]. Одновременное исчезновение кислородных вакансий, обуславливающих поглощение в области 245 нм, и эквивалентного числа гидроксильных групп авторы объяснили происходящей при термообработке реакцией «самоокисления» — окисления частично восстановленного кремния за счет групп ОН, сопровождающейся образованием молекулярного водорода, которую авторы записали в виде



Эта реакция в иной форме записи (ср. (2.23)) была рассмотрена в разделе 2.6. Уменьшение интенсивности поглощения в области 245 нм сопровождается уменьшением интенсивности люминесценции в области 390 нм.

Скорость протекания реакции (4.61) лимитируется скоростью диффузионного удаления водорода из зоны реакции, которая непосредственно зависит от коэффициента диффузии водорода в стекле. При термообработке «сухого» стекла в атмосфере водорода в области температур отжига реакция (4.61) идет в противоположном направлении, при этом наблюдается рост интенсивности полос поглощения в области 245 и 2730 нм и люминесценции в области 390 нм [172], причем скорость этих процессов также лимитируется скоростью диффузии водорода в стекле [232].

Изучая кинетику изменения оптических характеристик стекла при его термообработке в водороде при 1050 °С, авторы [172] рассчитали коэффициент диффузии водорода в стекле, причем одно и то же значение ( $D_{\text{H}_2} = 2.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) было получено по величине поглощения в области 245 нм, по величине поглощения в области 2730 нм и по скорости движения границы люминесценции.

В связи с тем что в газонаплавленном стекле концентрация гидроксильных групп примерно на два порядка выше концентрации кислородных вакансий (или структурных групп типа  $\text{Si}^{3+}\text{O}_{1/2}$ ), изменение интенсивности полосы в области 2730 нм при его тепловой обработке (по реакции (2.23)) трудно зафиксировать.

При термообработке электронаплавленного кварцевого стекла, синтезированного в восстановительных условиях и содержащего  $\geq 1 \cdot 10^{-4} \%$  примесей меди, стекло приобретает красноватую окраску [73]. В исходном сырьевом материале примеси меди содержатся обычно в значительно меньших количествах ( $\leq 10^{-6} \%$ ), которые неспособны окрашивать стекло. Однако примеси меди достаточно легко переносятся через газовую фазу во время термообработки и, попадая на поверхность образца, быстро диффундируют в глубь стекла. При этом газонаплавленные и паросинтези-

ческие стекла, а также электронаплавленные стекла нейтрального синтеза остаются бесцветными, а стекла, синтезированные в восстановительных условиях (в вакууме или в атмосфере водорода), окрашиваются в красный цвет. Поэтому тепловая обработка стекла восстановительного синтеза в печах, огнеупоры или нагревательные элементы которых содержат  $> 10^{-4}$  мас. % примеси меди, может приводить к окраске стекла в красный цвет. Спектры поглощения

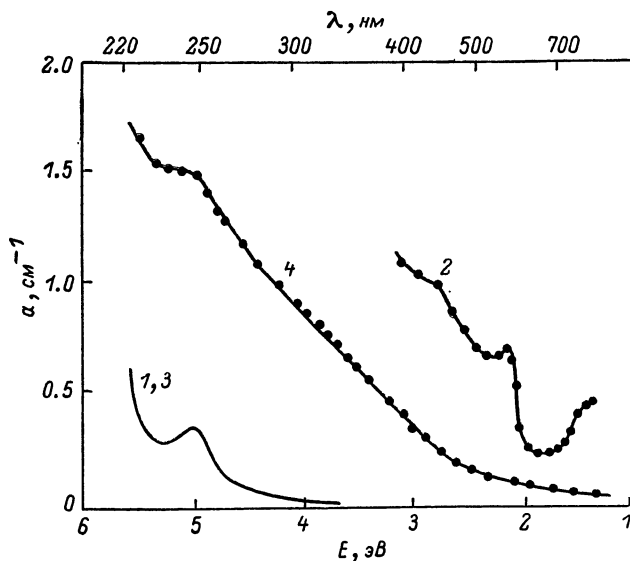
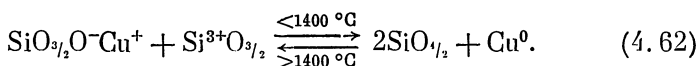


Рис. 4.41. Влияние тепловой обработки на спектральные свойства электронаплавленных стекол восстановительного синтеза.

1 — не темнеющее после термообработки стекло (исходное и после выдержки при 1100 °C в течение 6 ч); 2 — то же стекло после выдержки при 1100 °C в течение 2 ч в условиях, способствующих загрязнению примесями меди; 3, 4 — «темнеющее» стекло: 3 — до термообработки, 4 — после термообработки при 1100 °C в течение 6 ч.

исходного электронаплавленного стекла и стекла, термообработанного вблизи «источника», содержащего примеси меди, представлены на рис. 4.41. Реакцию, приводящую к окрашиванию стекла, можно записать в следующем виде:



По существу, это вариант рассмотренной ранее в общем виде реакции (2.21). Образующиеся коллоидные частицы меди придают стеклу характерную красноватую окраску [150]. Реакция (4.62) обратима: нагревание кварцевого стекла до высоких температур ( $\sim 1800$  °C), например в пламени водородно-кислородной горелки, с последующим быстрым охлаждением приводит к обесцвечиванию стекла, обусловленному сдвигом реакции (4.62) влево.



При термообработке кварцевых стекол в области температур отжига могут протекать многочисленные окислительно-восстановительные процессы, сопровождающиеся изменением валентного состояния красящих примесей, приводящих к изменению спектральных характеристик стекла. Это должно проявляться особенно отчетливо в тех случаях, когда примеси «окислителя» (им могут быть примеси металлов, гидроксильные группы, молекулы растворенных газов) и «восстановителя» (в качестве которого могут выступать частично восстановленные структурные группы типа  $\text{Si}^3+\text{O}_{1/2}$ ,  $\text{Si}^2+\text{O}_{1/2}$  и т. п., примеси металлов в низшем валентном состоянии и растворенные газы, например  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ) находятся в соизмеримых количествах. Тогда сдвиг высокотемпературного равновесия при термообработке в области более низких температур может быть легко зафиксирован спектральными методами. В настоящее время практически отсутствуют систематические исследования по влиянию термообработки на изменение окислительно-восстановительного состояния красящих примесей в кварцевых стеклах различного синтеза.

Особый интерес представляет поведение электронаплавленных стекол, полученных в восстановительных условиях. При тепловой обработке в области температур отжига такие стекла могут вести себя по-разному: спектры поглощения одних стекол остаются неизменными, у других наблюдается резкое снижение светопропускания в видимой и УФ-областях спектра (рис. 4.41), сопровождающееся появлением характерной желто-коричневой окраски [60, 91, 142, 146, 215]. Резкое уменьшение светопропускания стекол под действием тепловой обработки получило название термического потемнения. Склонность стекол к термическому потемнению делает их непригодными для изготовления интенсивных источников света.

Спектральные характеристики исходных (нетермообработанных) стекол, как склонных к термическому потемнению, так и не темнеющих после термообработки, практически идентичны, и по ним нельзя судить о склонности стекла к термическому потемнению. По-видимому, структурные группы, ответственные за склонность стекла к термическому потемнению, ответственны и за проявление узкого симметричного сигнала с  $g=2.002$  и полушириной около 0.4 Гс в спектрах ЭПР,  $\gamma$ -облученных при комнатной температуре стекол [8].

Установлено, что термическое потемнение может иметь место в стеклах, наплавленных в восстановительных условиях из самых разных видов сырья — горного хрусталя, искусственного и жильного кварца, синтетического диоксида кремния. Интенсивность поглощения, наведенного тепловой обработкой, может колебаться в очень широких пределах, причем окраска, как правило, неравномерно распределена по блоку стекла: обычно нижняя часть блока окрашена более интенсивно, чем верхняя, наблюдается неоднородность окраски в радиальном направлении. Интенсивность потемнения, кроме всего прочего, зависит от температуры и времени

тепловой обработки (рис. 4.42). В интервале температур 900—1300 °С при тепловой обработке наблюдается быстрое насыщение поглощения, причем время его достижения слабо зависит от температуры. При термообработке в области более высоких температур потемнение не возникает, а обработка в этой области температур уже потемневших стекол приводит к их постепенному обесцвечиванию. Этот процесс протекает особенно быстро при температурах выше 1700 °С [91].

В главе 2 отмечалось, что склонность стекла к термическому потемнению обусловлена реакцией взаимодействия крупки крем-

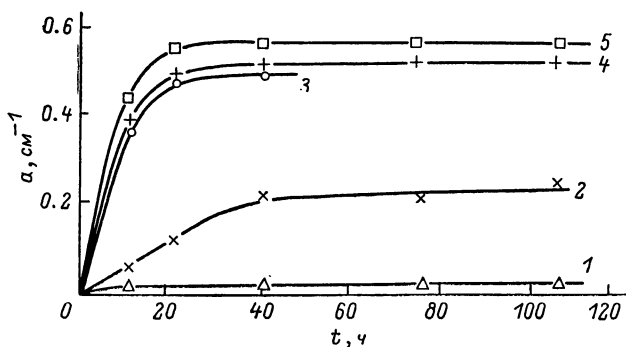
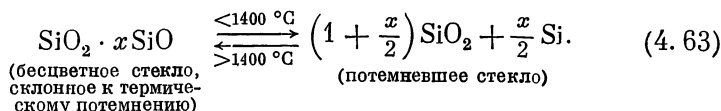


Рис. 4.42. Зависимость показателя поглощения при  $\lambda=360$  нм от времени тепловой обработки при температурах 700 (1), 800 (2), 900 (3), 1000 (4) и 1200 °С (5) [91].

незема с газообразной SiO при температурах выше 1600 °С (см. (2. 14)). Меры, направленные на предотвращение такого взаимодействия, дают возможность получать нетемнеющее стекло [92]. Реакцию, приводящую к потемнению стекла, можно записать в следующем виде:



Эта реакция сопровождается образованием областей, обогащенных кремнием (областей локальной нестехиометрии [142]), придающих стеклу характерную желто-коричневую окраску. Реакция (4. 63) обратима: в области высоких температур она смещается влево, приводя к обесцвечиванию потемневшего стекла.

Следует отметить, что при термообработке в области температур отжига из-за смещения вправо равновесия (2. 21) восстанавливаться до атомов может не только кремний, но и содержащиеся в стекле примесные ионы других элементов. В связи с тем что примесные ионы обычно восстанавливаются легче кремния, наличие значительного количества примесей способствует усилению склонности стекла к потемнению.

### 4.13.2. Люминесценция

Люминесценцией называется свечение тел под влиянием подводимой извне энергии. В зависимости от вида энергетического воздействия могут иметь место различные виды люминесценции, например фотолюминесценция (свет), катодолюминесценция (поток электронов), радиолюминесценция (рентгеновские и  $\gamma$ -лучи). В момент поглощения энергии система переходит в возбужденное состояние, из которого она спустя некоторое время возвращается

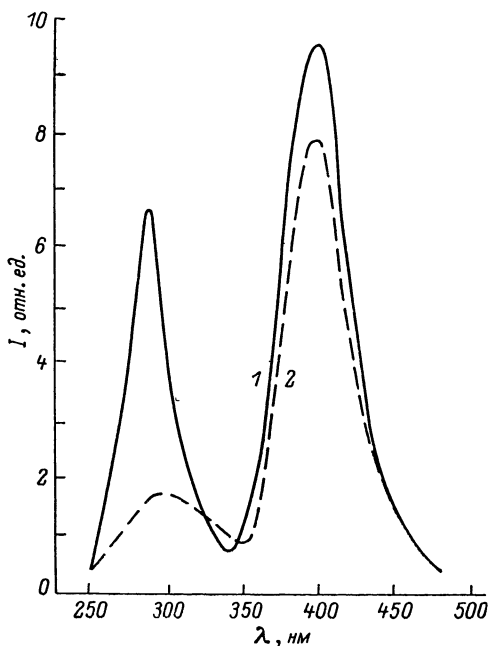


Рис. 4.43. Спектры люминесценции электронаплавленного (1) и газонаплавленного (2) стекол, полученных из бразильского горного хрусталя (линия возбуждения  $\lambda=248$  нм) [3].

в основное состояние с испусканием света. Между моментом поглощения и испускания света проходит определенное время, намного превышающее период световых колебаний ( $\sim 10^{-15}$  с). Люминесценция с коротким периодом затухания называется флуоресценцией, с длинным периодом — фосфоресценцией.

Свет, способный вызывать люминесценцию вещества, должен и поглощаться им, т. е. длина волны возбуждающего света должна лежать внутри полосы поглощения. Спектр люминесценции не меняется при изменении длины волны возбуждающего света, пока последняя находится в пределах полосы поглощения, — меняется лишь интенсивность люминесценции.

Люминесценцию характеризует ряд параметров, таких как время затухания, энергетический выход люминесценции (отноше-

ние мощности испускаемого излучения к мощности поглощаемого излучения), квантовый выход люминесценции (отношение числа испускаемых квантов света к числу поглощаемых). Люминесценция в ряде случаев является нежелательной, так как она снижает четкость и контрастность изображений, создаваемых оптическими системами. В то же время сильно люминесцирующие стекла в некоторых областях техники находят широкое применение.

В промышленных видах кварцевого стекла могут наблюдаться следующие полосы люминесценции (рис. 4.43): 280 нм ( $\sim 4.4$  эВ) с максимумом полосы возбуждения 248 нм ( $\sim 5.0$  эВ); 292 ( $\sim 4.2$  эВ)

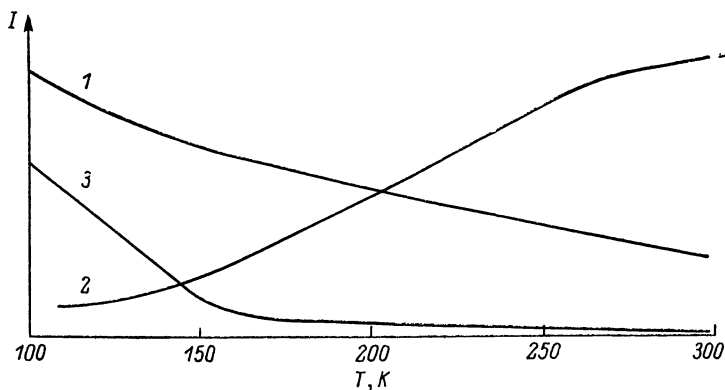


Рис. 4.44. Температурная зависимость интенсивности полос люминесценции [34].

1 — 280; 2 — 390; 3 — 470 нм.

и 390 нм ( $\sim 3.13$  эВ) с максимумом полосы возбуждения 242 нм ( $\sim 5.2$  эВ); 470 нм ( $\sim 2.7$  эВ) с максимумом полосы возбуждения  $\leq 200$  нм ( $\geq 6.2$  эВ) [3, 5, 10, 56, 133]. Полоса люминесценции 280 нм связана с наличием кислородных вакансий в кремнекислородной сетке стекла [3, 5, 133]; полосы 292 и 390 нм связаны с примесно-дефектным комплексом — кислородная вакансия + примесь  $\text{Ge}^{2+}$  [3]. Природа полосы люминесценции в области 470 нм (такая люминесценция особенно четко проявляется при низких температурах ( $\sim 100$  К) [56]) окончательно пока не установлена.

Яркость люминесценции в различных областях спектра поразному зависит от температуры (рис. 4.44): интенсивность люминесценции в области 396 нм повышается с температурой, интенсивность полос 280 и 470 нм снижается, причем интенсивность полосы 470 нм при комнатной температуре становится близкой к нулю [34].

При вытягивании из расплава кремнезема волокон в стекле образуются дефекты структуры — радикалы  $\text{O}_2\text{SiO}^\bullet$ , ответственные за поглощение в области 260 и 630 нм [125]. При возбуждении в полосе 630 нм возникает полоса люминесценции с максимумом при 670 нм, при этом визуально наблюдается красное свечение волокна [246].

Примеси  $f$ -элементов в кварцевом стекле играют роль активаторов, вызывающих интенсивную люминесценцию [61, 112]. Эти примеси специально вводят в кварцевое стекло для придания ему нужных люминесцентных свойств.

## 4.14. Кристаллизация

### 4.14.1. Общие положения

Устойчивость кварцевого стекла к кристаллизации — одна из важнейших характеристик этого материала, определяющая возможности и условия применения изделий при высоких температурах. Исследование кристаллизации кварцевых стекол важно также для выявления общих закономерностей фазовых переходов стекло—кристалл.

Стеклообразный кремнезем обычно начинает кристаллизоваться с поверхности.\* Кристаллизующиеся пластинки и трубки из кварцевого стекла представляют собой в результате трехслойную композицию, в которой внешние слои из кристобалита постепенно увеличиваются по толщине за счет уменьшения внутреннего слоя. При температурах выше 1000 °C эта композиция вполне стабильна, так как КТР стекла и кристобалита при этих температурах близки (см. рис. 1.1), а возникающие небольшие напряжения сравнительно быстро релаксируют (см. § 4.3.4). Визуально в этой области температур частично закристаллизованное изделие почти неотличимо от стекла. В то же время кристаллизация сильно повышает жесткость изделия и частично или полностью закристаллизованные изделия могут нередко использоваться вплоть до температуры плавления кристобалита.

При охлаждении частично закристаллизованного изделия ниже 1000 °C в изделии из-за разности КТР начинают возникать напряжения, растягивающие в слоях кристобалита и сжимающие в стекле. Особенно большими эти напряжения становятся после  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода (при  $\sim 230$  °C), когда объем кристобалита скачкообразно уменьшается примерно на 4 % (см. рис. 1.1). При этом слой кристобалита и прилегающие к нему участки стекла растрескиваются и изделие, даже если оно сохраняет свою целостность, теряет прозрачность и прочность, становясь непригодным для дальнейшего использования.

Таким образом, при условии сохранения температуры эксплуатации изделия из кварцевого стекла выше 1000 °C его можно использовать неограниченно долгое время. Если же изделие применяется при более низких температурах или его температура хотя бы один раз может оказаться существенно ниже 1000 °C,

---

\* Кристаллизация на включениях и прочих дефектах стекломассы в данном разделе не рассматривается.

то уже начальные стадии кристаллизации обычно ведут к выходу его из строя.

При изотермической выдержке образцов кварцевого стекла в общем случае могут быть зафиксированы два этапа процесса кристаллизации — индукционный период и период роста кристаллического слоя.

Индукционный период характеризуется отсутствием признаков появления кристаллов. Длительность индукционного периода  $\tau$  определяется точкой пересечения экстраполированного участка зависимости толщины кристаллического слоя от времени с осью абсцисс (см., например, ниже рис. 4.45). Отметим, что при этом допускается некоторая условность, поскольку на начальной стадии роста слоя (до  $\sim 10$  мкм) скорость роста слоя может быть меньше достигаемой позже стационарной скорости [76].

Теоретически пока что преимущественно исследовался второй этап. Из нескольких возможных моделей движения фазовой границы от поверхности в глубь стекла [331] для кварцевого стекла наиболее пригодна модель нормального роста [158]. Согласно этой модели скорость движения фазовой границы кристалла описывается выражением

$$v = f \frac{D}{\delta} \left[ 1 - \exp \left( \frac{\Delta G}{RT} \right) \right], \quad (4.64)$$

где  $D$  — кинетическая константа, характеризующая диффузию частицы через фазовую границу;  $\delta$  — длина скачка частицы при переходе через фазовую границу;  $\Delta G$  — свободная энергия процесса кристаллизации;  $f$  — коэффициент, близкий к единице.

На кристаллизацию кварцевого стекла очень сильно влияют разнообразные примеси. Понятно, что непосредственное влияние на скорость кристаллизации должна оказывать концентрация примесей в стекле непосредственно у границы фазового раздела. Эта концентрация зависит не только от содержания примесей в объеме стекла, но также от распределения примесей между кристаллом и расплавом или стеклом в процессе кристаллизации. В общем виде последний вопрос рассмотрен в работе [328]. Здесь мы ограничимся несколькими замечаниями.

Равновесное распределение примесей между жидкой (стеклообразной) и кристаллической фазами определяется коэффициентом распределения  $K$ :

$$K = C_s / C_l, \quad (4.65)$$

где  $C_s$  — концентрация примеси в кристаллической фазе;  $C_l$  — концентрация примеси в жидкой (или стеклообразной) фазе. Обычно  $K < 1$ , т. е. растворимость примеси в кристаллической фазе меньше, чем в жидкой.

Пусть концентрация примеси в исходном стекле равна  $C_0$ . Тогда в первый момент концентрация примеси в образующемся кристаллическом слое составит  $K C_0$ . При  $K < 1$  в процессе кристаллизации из-за вытеснения примеси из кристалла ее концентра-

ция в стекле будет расти. Соответственно она будет расти и во вновь образующейся кристаллической фазе. Одновременно все более интенсивно будет идти процесс диффузионного переноса примеси от границы стекла с кристаллической фазой в глубь стеклофазы. В конечном итоге должно быть достигнуто стационарное состояние. Концентрация примесей в обеих фазах у фазовой границы перестанет изменяться во времени, причем концентрация примесей в стекле у фазовой границы должна достигнуть величины  $C_0/K$  [328].

Изложенные представления позволяют прийти к следующим заключениям. Если скорость кристаллизации кварцевого стекла в изотермических условиях является однозначной функцией концентрации примеси в стекле у фазовой границы  $C_T$  (что весьма вероятно), то при равномерном распределении примесей в исходном стекле можно ожидать три варианта зависимости скорости роста кристаллического слоя от времени.

1. Скорость роста постоянна. Это может иметь место, если:

а) величина  $C_T$  для всех видов примесей в стекле сохраняется в течение процесса кристаллизации меньшей, чем критическая концентрация  $C_k$ , ниже которой примесь не влияет на кристаллизацию;

б) переходный процесс очень короток и концентрация  $C_T$  устанавливается раньше, чем выполняется первое измерение толщины кристаллического слоя;

в)  $K \approx 1$  (маловероятный случай).

2. Скорость роста увеличивается со временем. Это будет иметь место в течение переходного периода при  $K < 1$ , если примесь увеличивает скорость кристаллизации, и при  $K > 1$ , если уменьшает.

3. Скорость роста уменьшается со временем. Такой вариант будет наблюдаться при  $K < 1$  в случае уменьшения скорости кристаллизации под влиянием примеси и при  $K > 1$  в случае увеличения.

Очевидно, что, если примесь в образце стекла распределена неравномерно, это должно оказывать сильное влияние на изменение скорости кристаллизации во времени.

#### 4.14.2. Методы исследования

Как будет показано ниже, условия, в которых осуществляется кристаллизация кварцевого стекла, оказывают сильное, подчас решающее влияние на результат. Между тем многим специалистам этот факт, судя по публикациям, пока что остается неизвестным. Поэтому методику исследования кристаллизационной способности мы изложим подробно.

Метод измерения толщины закристаллизованного слоя не представляет трудностей [84]. Здесь все решают подготовка образцов и условия их кристаллизации, что связано с уже упомянутой выше

сильнейшей зависимостью кристаллизации кварцевого стекла от поверхностных загрязнений [18, 158].

Способ предотвращения влияния на кристаллизацию загрязнений, попадающих на образец до начала опыта, очевиден: необходимо обработать образец плавиковой кислотой, тщательно промыть в бидистилляте и при установке в печь не допустить нанесения на поверхность новых загрязнений. Однако Уогстафф и Ричардс [339] обнаружили, что сильное влияние на кристаллизацию кварцевого стекла оказывают также и примеси, попадающие на поверхность образца из окружающего его огнеупора непосредственно во время кристаллизационного эксперимента. Предпринятые этими авторами попытки предотвратить указанное влияние оказались неэффективными.

Метод, позволяющий полностью предотвратить загрязнение через окружающую образцы кварцевого стекла газовую среду и обеспечивающий тем самым получение данных по его собственной кристаллизации,\* был описан и обоснован в работах [63, 80, 84]. Этот метод заключается в помещении исследуемых образцов во время кристаллизационного эксперимента в негерметично закрытые (обеспечивающие контакт с газовой средой печи) боксы из газонаплавленного или паросинтетического кварцевого стекла.

Ввиду важности результатов, полученных с помощью этой методики, коротко суммируем результаты обширных исследований, выполненных с целью проверки ее надежности.

1. Результаты одинаковых экспериментов, выполненных в свежих и уже использованных боксах, всегда в пределах обычной погрешности совпадали.

2. Результаты экспериментов, выполненных с применением боксов, полученных путем полной кристаллизации электронаплавленного стекла, полностью совпадали с результатами, полученными при использовании боксов из газонаплавленного стекла.

3. В наиболее чистом виде собственная кристаллизация кварцевого стекла может быть исследована следующим образом [63]: в кубике из кварцевого стекла высверливается отверстие, закрываемое сверху пластинкой из того же стекла. Если такой кубик помещается в бокс из газонаплавленного или паросинтетического стекла, внутренняя полость кубика и его наружные стенки кристаллизуются совершенно одинаково, независимо от типа исследуемого стекла. Если же кубик помещается в жаровое пространство печи или в бокс из электронаплавленного стекла, его наружные стенки всегда начинают кристаллизоваться значительно раньше, чем внутренние.

Ввиду меньшей вязкости и, следовательно, большей деформируемости паросинтетического стекла все описанные ниже опыты выполнялись с применением боксов из газонаплавленного стекла.

---

\* Под термином «собственная кристаллизация» здесь и ниже мы будем понимать кристаллизацию, не усложненную влиянием привнесенных извне на поверхность стекла загрязнений.



В тех случаях, когда исследовалось влияние газовой среды, образцы вместо бюксов помещались в лодочки из газонаплавленного стекла с рядом перегородок, разделяющих образцы. Лодочка помещалась в трубку из кварцевого стекла, установленную в жаровой полости печи. Через эту трубку и пропусклся соответствующий газ. Если применялась трубка из электронаплавленного стекла, лодочка негерметично закрывалась крышкой. При применении трубок из газонаплавленного стекла в части опытов лодочка крышкой не закрывалась. Результаты во всех случаях были идентичными.

#### 4.14.3. Собственная кристаллизация кварцевых стекол

Рассмотрим вначале закономерности кристаллизации блочного стекла на воздухе.

На рис. 4.45 приведены характерные примеры полученных результатов [63, 76, 146, 268]. Данные этих работ, а также ре-

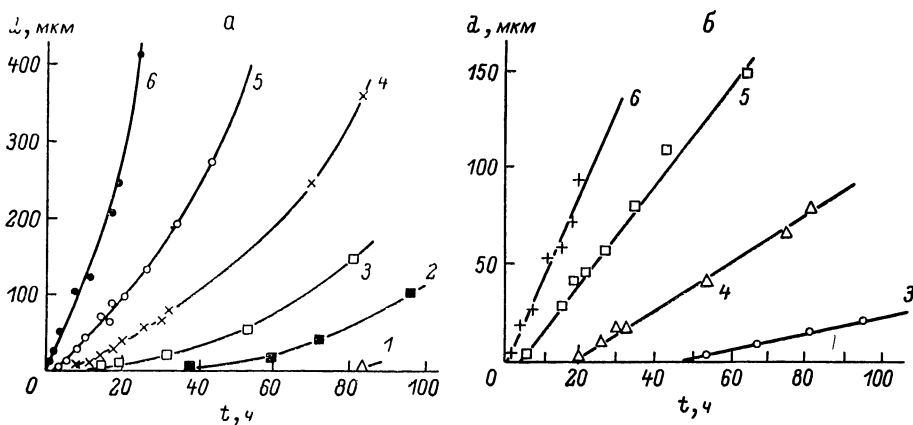


Рис. 4.45. Кинетика кристаллизации кварцевых стекол, наплавленных из искусственного кварца [76, 146].

$a$  — электронаплавленное стекло;  $b$  — газонаплавленное стекло. Температура, °C: 1 — 1300; 2 — 1350; 3 — 1400; 4 — 1450; 5 — 1500; 6 — 1550.

зультаты многочисленных других экспериментов, выполненных авторами тех же работ, позволяют сделать следующие выводы.

1. Во всех случаях наблюдается индукционный период, величина которого быстро растет при снижении температуры.

2. На первом этапе роста кристаллического слоя зависимость толщины слоя от времени в пределах погрешности эксперимента линейна.

3. При снижении температуры скорость роста слоя быстро снижается.

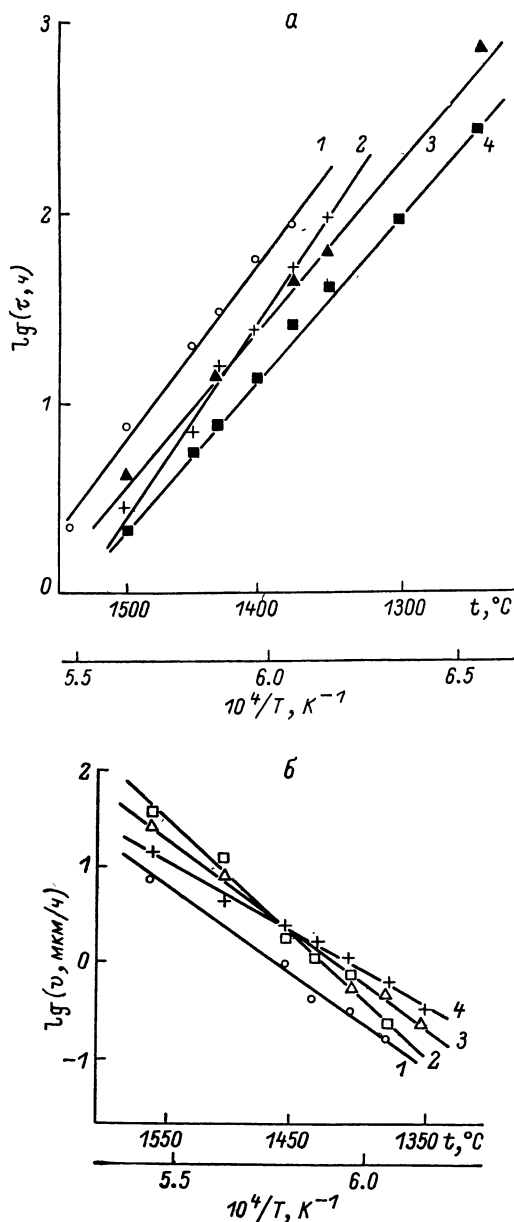


Рис. 4.46. Температурная зависимость индукционного периода (а) и скорости кристаллизации (б) кварцевых стекол [76, 146].

1 — газонаплавленное стекло; 2 — паросинтетическое; 3 — плазменное; 4 — электронаплавленное.

4. При образовании значительных по толщине слоев может наблюдаться изменение скорости роста слоя во времени в сторону увеличения скорости.

На рис. 4.46 представлены примеры полученных температурных зависимостей индукционных периодов и скоростей роста кристаллических слоев в области больших переохлаждений. Отметим, что в случае непостоянства скорости роста (рис. 4.45, а) всегда использовались данные по минимальной скорости, т. е. для относительно небольших толщин закристаллизованного слоя. Из рис. 4.46 следует, что с учетом воспроизводимости результатов (при доверительной вероятности 0.95 она составляла  $\pm 10\%$  для  $\tau$  и  $\pm 15\%$  для  $v$ ) в исследованном интервале температур точки вполне удовлетворительно укладываются на зависимости аррениусовского типа:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_\tau/RT), \quad v = v_0 \exp(-E_v/RT), \quad (4.66)$$

где  $E_\tau$  и  $E_v$  можно назвать энергиями активации соответствующих процессов. Таким образом, практические характеристики процесса кристаллизации каждого стекла могут быть записаны с помощью четырех постоянных.

С помощью указанных постоянных многочисленные исследования кристаллизации различных кварцевых стекол обобщены в табл. 4.18. Из нее, в частности, следует, что для одного и того же стекла значения  $E_\tau$  и  $E_v$ , как правило, очень близки. В таблице также приведены значения  $\tau$  и  $v$  для температуры  $1400^\circ\text{C}$ . Рассмотрим эти последние, наиболее наглядные данные. Наименьший индукционный период и в среднем высокие скорости кристаллизации характерны для стекол первого типа. Для этих стекол также характерна сильная зависимость от вида использованного сырья. Большие индукционные периоды и малые скорости кристаллизации независимо от вида сырья свойственны стеклам типа II. Для стекол типа III разброс параметров очень велик. В среднем эти стекла отличаются повышенными индукционными периодами и значительными скоростями кристаллизации, а также особо высокими энергиями активации обоих процессов.

Упомянутый значительный разброс параметров кристаллизации для стекол одного типа связан, очевидно, с влиянием примесей, состав которых может сильно зависеть от вида применяемого сырья. На этом фоне, однако, четко выявляется влияние концентрации гидроксильных групп (рис. 4.47). Обращает на себя внимание тот факт, что на единые зависимости, представленные на рисунке, укладываются данные по стеклам, полученным самыми разными методами.

В то же время из полученных авторами настоящей монографии данных следует, что решающее влияние на кристаллизацию содержание гидроксидов оказывает лишь при относительно высоких концентрациях  $\text{OH}^-$  ( $\geq 0.01$  мас. %). В безгидроксильных стеклах значительную роль могут играть и другие факторы, в частности окислительно-восстановительные условия плавки [82]. Резуль-

Параметры, характеризующие кристаллизацию промышленных кварцевых стекол [63]

Способ получения стекла	Исходный сырьевой материал	$E_{\tau}$ , кДж/моль	$-\lg(\tau_0, \text{ч})$	$E_p$ , кДж/моль	$\lg(\rho_0$ , мкМ/ч)	$\tau_{1400}^{\circ\text{C}}$ , ч	$\nu_{1400}^{\circ\text{C}}$ , мкМ/ч
Плавка в вакуумных электропечах (графитовый тигель)	Искусственный кварц	$430 \pm 17$	$12.4 \pm 0.6$	$425 \pm 30$	$13.4 \pm 0.7$	41	1.3
	Вольнский горный хрусталь	$435 \pm 30$	$12.6 \pm 0.7$	$395 \pm 38$	$12.4 \pm 1.0$	40	1.1
	Бразильский горный хрусталь	$425 \pm 30$	$12.1 \pm 0.7$	$410 \pm 33$	$12.9 \pm 0.8$	15	1.2
	Актаский кварц	$425 \pm 30$	$12.1 \pm 0.8$	$405 \pm 38$	$12.9 \pm 1.0$	15	1.7
	Синтетический $\text{SiO}_2$	$445 \pm 20$	$12.8 \pm 0.6$	$425 \pm 35$	$13.0 \pm 0.8$	13	0.5
Газопламенный	Искусственный кварц	$505 \pm 30$	$14.2 \pm 0.9$	$515 \pm 32$	$15.6 \pm 1.0$	40	0.3
	Вольнский горный хрусталь	$500 \pm 20$	$14.2 \pm 0.5$	$535 \pm 20$	$16.5 \pm 0.8$	28	0.6
	Бразильский горный хрусталь	$485 \pm 35$	$13.6 \pm 0.7$	$460 \pm 30$	$13.8 \pm 0.8$	37	0.3
	Кыштымский кварц	$495 \pm 25$	$13.9 \pm 0.5$	$490 \pm 30$	$14.8 \pm 0.8$	38	0.3
	Искусственный кварц	$475 \pm 35$	$13.7 \pm 0.9$	$450 \pm 38$	$13.8 \pm 1.0$	14	0.5
Плазменный (азотная плазма)	Кыштымский кварц	$470 \pm 30$	$13.6 \pm 0.8$	$455 \pm 30$	$14.5 \pm 0.8$	11	1.8
Плазменный (азотно-кислородная плазма)	$\text{SiCl}_4$	$445 \pm 20$	$12.3 \pm 0.6$	$455 \pm 38$	$14.4 \pm 1.0$	41	1.5
Парофазный	$\text{SiCl}_4$	$630 \pm 30$	$18.4 \pm 0.8$	$645 \pm 40$	$20.1 \pm 1.0$	20	0.8
	$\text{SiCl}_4$ (Corning 7940)	$674 \pm 38$	$19.6 \pm 1.0$	$600 \pm 38$	$21.0 \pm 1.0$	30	2.3

таты исследования представлены в табл. 4.19. Видно, что индукционный период кристаллизации для восстановленных стекол (т. е. стекол, синтезированных в восстановительных условиях) существенно ниже, чем для стекол, синтезированных в нейтральных условиях. Скорость роста кристаллического слоя у восстановленных стекол выше. Для восстановленных стекол характерна неоднородность толщины слоя, что снижает точность измерений. Кроме того, у восстановленных стекол тенденция к повышению скорости

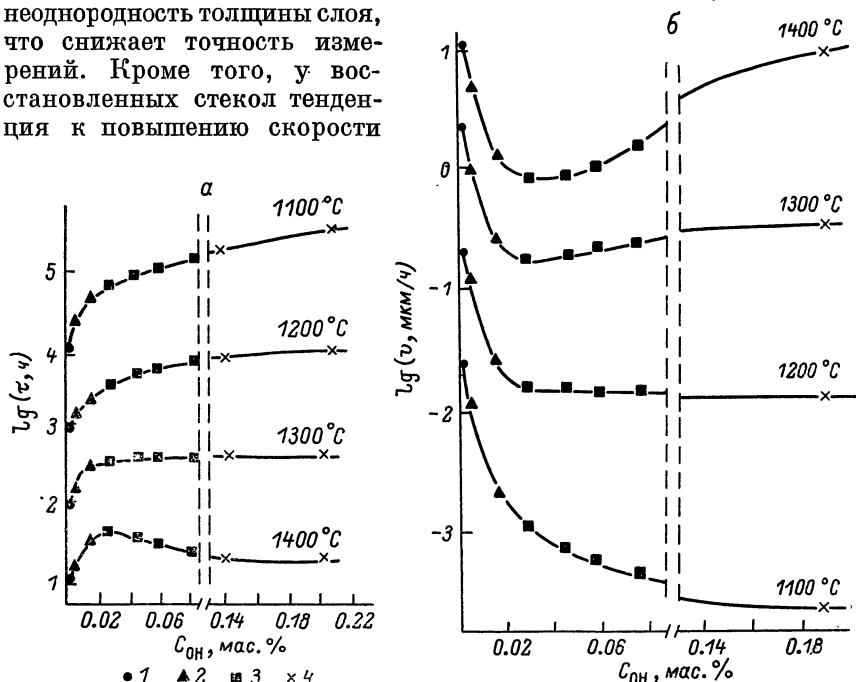


Рис. 4.47. Влияние содержания гидроксильных групп на кристаллизационные характеристики кварцевых стекол при различных температурах [146].

1 — электронаплавленное стекло; 2 — плазменное; 3 — газонаплавленное; 4 — паросинтетическое.

роста кристаллического слоя по мере увеличения его толщины выражена гораздо сильнее.

Помимо упомянутых выше работ, данные по собственной кристаллизации кварцевого стекла содержатся лишь в публикациях, где приводятся результаты исследования скоростей роста кристалликов кристобалита, оставшихся в стекле после плавки или намеренно туда введенных [26, 336]. Большая часть этих результатов получена для стекол типа I. Эти данные, дополненные соответствующими данными из табл. 4.18, представлены на рис. 4.48.

Из рисунка следует, что общий характер температурной зависимости, полученный в работе [336], очень близок к таковому в работе [63]. По абсолютной величине значения скоростей кристаллизации в работе [63] лежат, однако, существенно выше, что, вероятно, связано с большим уровнем загрязнений. Последнее

Влияние окислительно-восстановительных условий плавки на кристаллизацию электронаплавленных стекол [63]

Исходный сырьевой материал	Тип вакуумной печи	Условия плавки	$E_p$ , кДж/моль	$-\lg(\tau_0, \text{ч})$	$E_p$ , кДж/моль	$\lg(v_0, \text{мкм/ч})$	$\tau_{1400}^{\circ\text{C}}, \text{ч}$	$v_{1400}^{\circ\text{C}}, \text{мкм/ч}$
Искусственный кварц	СПВЛ	Нейтральные	$450 \pm 38$	$12.7 \pm 1.0$	$420 \pm 33$	$13.2 \pm 1.0$	24	0.6
	СПВЛ	Восстановительные	$435 \pm 30$	$12.4 \pm 0.9$	$410 \pm 25$	$12.9 \pm 0.7$	44	1.3
	ПС-8	»	$430 \pm 17$	$12.4 \pm 0.6$	$425 \pm 30$	$13.4 \pm 0.8$	16	1.2
Кыштымский кварц	СПВЛ	Нейтральные	$450 \pm 40$	$12.6 \pm 1.0$	$400 \pm 20$	$12.3 \pm 0.5$	30	0.6
	Стержневая печь	»	$450 \pm 15$	$12.6 \pm 0.4$	$400 \pm 42$	$12.5 \pm 1.0$	30	1.0
	ПС-8	Восстановительные	$440 \pm 25$	$12.7 \pm 0.5$	$395 \pm 35$	$12.5 \pm 0.9$	44	1.4

подтверждается результатом работы [26], в которой, так же как и в [336], исследовалась скорость внутренней кристаллизации зародышей кристобалита, но на стеклах, идентичных исследованным в работе [63]. Таким образом, результаты, представленные на рис. 4.48, свидетельствуют о близости данных по скорости роста кристаллического слоя на поверхности образца, полученных по методике, описанной в § 4.14.2, и данных по скорости роста зародышей в объеме кварцевого стекла.

Была исследована также кристаллизация блочных стекол в различных газовых средах. Кристаллизация осуществлялась в сухих (в качестве осушителя применялась пятиокись фосфора) и увлажненных средах. Результаты сводятся к следующему [81].

1. Кристаллизация гидроксилсодержащих кварцевых стекол (типов II и III) во всех сухих газовых средах и в вакууме протекает с одинаковой скоростью (рис. 4.49) с образованием сплошного кристаллического слоя.

2. При кристаллизации «бесводных» стекол сплошного слоя не образуется. Кристаллизация начинается по отдельным локальным зонам неопределенной формы, беспорядочно расположенным на поверхности и постепенно разрастающимся по поверхности и в глубину образца. Это сильно увеличивает погрешность измерений. Для таких стекол наличие кислорода приводит как к уменьшению индукционного периода, так и к увеличению скорости роста кристаллических зон (рис. 4.50).

Влияние паров влаги изучалось в среде воздуха. Во влажной атмосфере всегда образуется сплошной кристаллический слой [83]. При парциальном давлении воды 25 кПа и выше все зависимости толщины слоев от времени оказались линейными. При увеличении концентрации воды индукционный период во всех случаях снижался, а скорость кристаллизации росла (рис. 4.51).

При исследованиях кристаллизации труб из кварцевого стекла было выяснено, что она характеризуется рядом специфических особенностей. Наиболее распространенным является метод изготовления кварцевых труб вытягиванием вязкой стекломассы через кольцевой зазор в дне графитового тигля [94]. Ниже представлены результаты исследования кристаллизации именно этого вида труб.

Основные различия в кристаллизации массивных (блочных) стекол и полу-

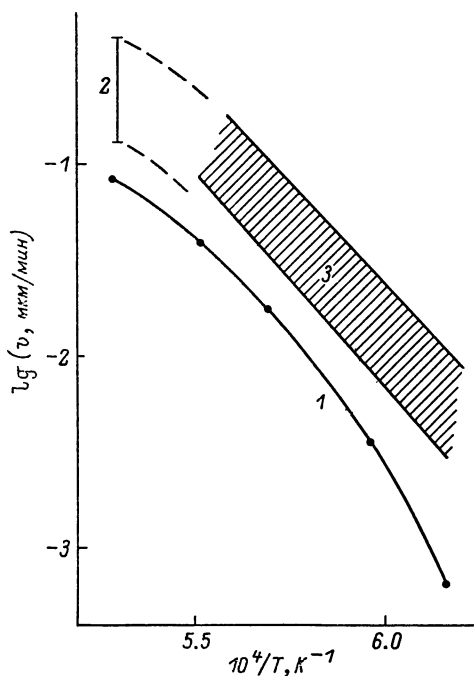


Рис. 4.48. Скорость собственной кристаллизации электронаплавленных стекол по данным разных авторов.

Методы: 1, 2 — рост кристалликов кристобалита в объеме стекла; 3 — кристаллизация поверхности при отсутствии влияния привнесенных извне загрязнений. 1 — по [336]; 2 — по [26]; 3 — по [63].

ченных из них труб [64, 78] ясны из рис. 4.52. Видно, что при переходе к трубам индукционный период резко снижается, а начальная скорость кристаллизации резко возрастает. В отличие от блочных стекол для труб всегда наблюдается с н и ж е н и е скорости кристаллизации по мере роста кристаллического слоя.

В работах [64, 78] установлено также сильное возрастание кристаллизационной устойчивости труб в результате их травления в плавиковой кислоте (рис. 4.53). При этом имеет место линейаризация зависимости толщины кристаллического слоя от времени. Из рис. 4.53 видно также, что даже после травления устойчивости к кристаллизации труб остается ниже, чем у исходного блочного стекла. В [63, 64, 78] было показано, что на результаты существенно влияет и метод выработки труб.

Изложим еще одну группу экспериментальных данных, которые заставляют подойти к интерпретации представленных в этом

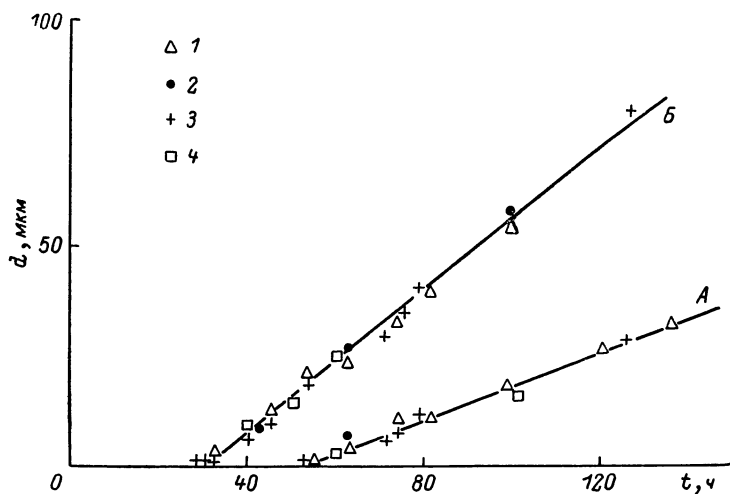


Рис. 4.49. Кинетика кристаллизации гидроксилсодержащих кварцевых стекол в различных газовых средах при 1400 °C [81].

A — газонаплавленное стекло; B — паросинтетическое. 1 — сухой воздух; 2 — кислород; 3 — аргон; 4 — вакуум.

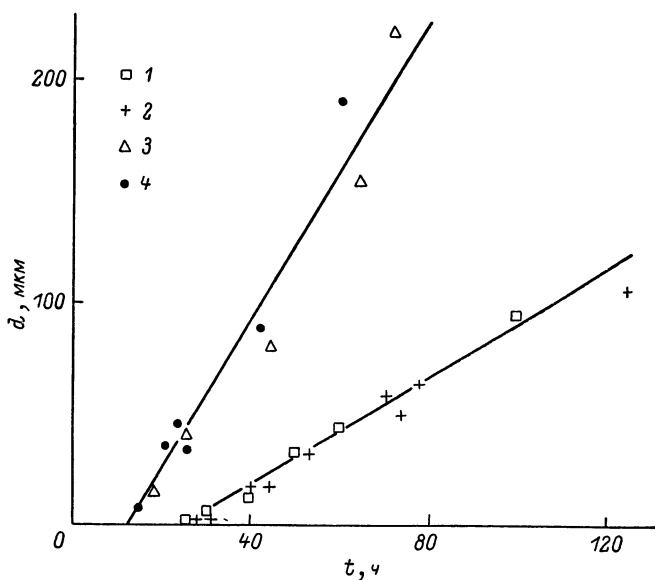


Рис. 4.50. Кинетика кристаллизации стекла, электронаплавленного из искусственного кварца в различных газовых средах при 1400 °C [81].

1 — вакуум; 2 — аргон; 3 — сухой воздух; 4 — кислород.



разделе результатов с совершенно новых для современной литературы позиций. Сейчас можно считать твердо установленным фактом, что кристаллизация поверхности закрытых пузырей в кварцевом стекле не имеет места даже в самых жестких условиях [27, 81, 84]. В то же время достаточно вскрыть пузырь, как его поверхность начинает кристаллизоваться так же (а в некоторых случаях и более) интенсивно, как и вся поверхность образца. Опыты с вскрытием одного конца длинных капиллярных пузырей убеждают в том, что это не связано с попаданием на поверхность пузыря каких-либо твердых частиц. Очевидно, что все дело заклю-

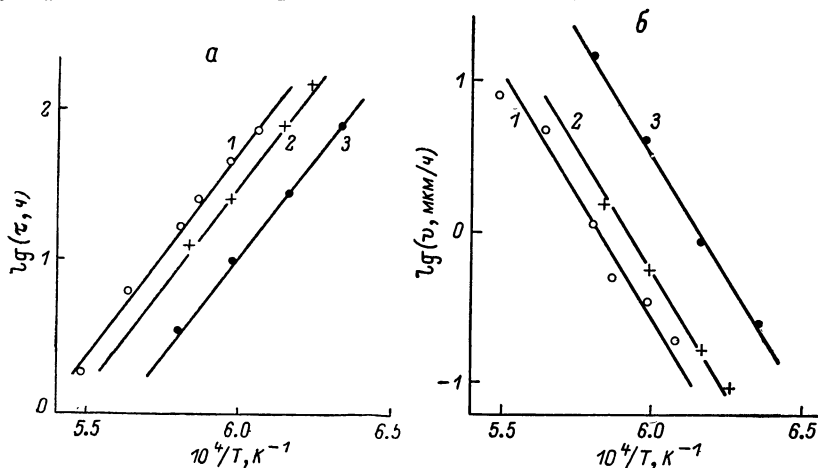


Рис. 4.51. Температурная зависимость индукционного периода (а) и скорости кристаллизации (б) газонаплавленного стекла при различных концентрациях паров воды в окружающем воздухе [83].

Концентрация паров воды, Па: 1 —  $10^3$ ; 2 —  $2.5 \cdot 10^4$ ; 3 —  $10^5$ .

чается в изменении атмосферы в пузыре. Из этого факта, вероятно, неизбежен вывод, что обязательным условием образования центров кристаллизации на поверхности стекла является отсутствие равновесия между газами (включая пары воды), растворенными в поверхностном слое стекла и находящимися в окружающей атмосфере. При отсутствии или нарушении (при вскрытии пузыря) такого равновесия на поверхности начинают протекать соответствующие реакции, что способствует образованию центров кристаллизации.

С этих позиций можно понять причину повышения кристаллизационной способности в содержащей кислород газовой среде при увеличении степени восстановления стекла (см. выше). На этой же основе можно качественно интерпретировать влияющие концентрации гидроксильных групп на кристаллизационную способность стекла (см. рис. 4.47). Такая интерпретация предложена в работах [73, 81]. Вероятно, фактор воздействия степени неравновесности на склонность к кристаллизации может быть применен

в дальнейшем и при анализе причин влияния на кристаллизацию как примесей, растворенных в стекле, так и примесей, наносимых на поверхность стекла.

Как бы то ни было, роль незначительных по содержанию примесей как фактора, сильно ускоряющего процесс кристаллизации стекла, очевидна. Наиболее четко это проявляется на трубах. На рис. 4.54 показано, что содержание примесей у поверхности трубы значительно превышает их содержание во внутренних слоях.

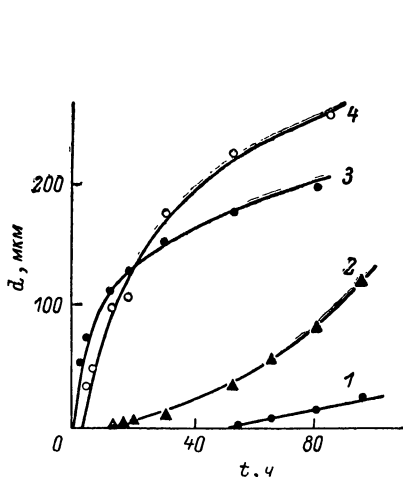


Рис. 4.52. Кинетика кристаллизации массивных образцов наплавленных из искусственного кварца стекол (1, 2) и труб (3, 4) при  $1400^\circ\text{C}$  [63].

1, 4 — газонаплавленное стекло; 2, 3 — электронаплавленное.

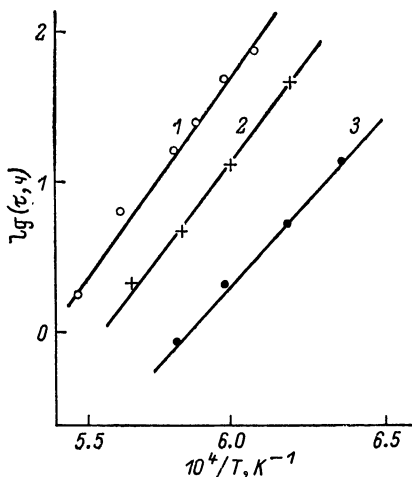


Рис. 4.53. Температурная зависимость индукционного периода кристаллизации газонаплавленного кварца [63].

1 — массивное стекло; 2 — травленные в растворе HF трубы; 3 — нетравленные трубы.

То же справедливо и для примесей щелочных металлов [57]. Однако даже и во внутренних слоях трубы уровень примесей существенно выше, чем у исходного блока. В результате данные рис. 4.52 получают совершенно естественное объяснение.

С указанным распределением примесей должен быть связан и специфический характер изменения скорости кристаллизации труб во времени (см. рис. 4.52): по мере движения в глубь границы фазового раздела она переходит ко все более чистым слоям стекла. В то же время существующие данные по кристаллизации труб свидетельствуют о том, что перечисленными факторами отнюдь не исчерпывается набор факторов, влияющих на кристаллизацию стекла. В частности, было показано [64, 78], что склонностью к повышенной кристаллизации по сравнению с блочным стеклом обладают даже трубы, вытянутые методом подobia, хотя источники дополнительного загрязнения при этом отсутствуют.

Что касается качественной интерпретации случаев ускорения кристаллизации при больших толщинах кристаллического слоя (рис. 4.45), то она возможна при допущении, что для каких-то

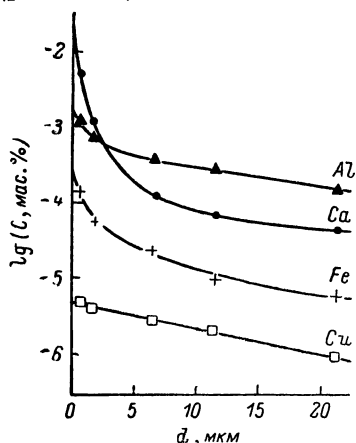


Рис. 4.54. Распределение примесей по толщине трубы из газонаплавленного кварцевого стекла [77].

примесей, средняя концентрация в стекле которых меньше  $C_k$ , величина коэффициента распределения  $K$  меньше единицы (см. уравнение (4.65)). Тогда при кристаллизации происходит концентрирование этих примесей, и когда вблизи фазовой границы их концентрация превысит  $C_k$ , постоянная до этого скорость роста кристаллического слоя начнет во времени возрастать.

риваемый в этом параграфе вопрос очень важен для практики. К сожалению, несмотря на обилие литературных данных в этой области ([25, 27, 158, 237, 337, 339] и др.), большей их частью можно пользоваться лишь со значительной осторожностью. Дело в том, что, как правило, приведенные в этих работах описания постановки опытов недостаточны для того, чтобы можно было уверенно судить о природе и степени загрязнения поверхности исследуемых образцов. К тому же в работах отсутствовали данные по собственной кристаллизации исследуемых стекол, что исключало возможность количественной оценки влияния загрязнений. При использовании трубок авторы не сообщали об общем уровне и характере распределения примесей. Все это не только приводит к отсутствию количественного согласия между результатами разных работ, но и к качественным противоречиям. Так, в одних работах индукционный период наблюдался [32], в других — нет [158, 337]. Согласно одним данным восстановительные условия плавки ведут к снижению интенсивности кристаллизации [176, 338], согласно другим — к повышению [19] и т. д.

В работе [79] и в других исследованиях тех же авторов показано, что влияние поверхностных загрязнений на кристаллизацию разных типов стекол имеет один и тот же характер. Пример такого влияния приведен на рис. 4.55. Сущность установленных закономерностей сводится к следующему.

1. Загрязнение поверхности ионами щелочных металлов повышает интенсивность кристаллизации (то же было показано в [19, 158]).

#### 4.14.4. Кристаллизация в условиях загрязненной поверхности

Далеко не всегда удастся применить кварцевое стекло в таких условиях, когда его поверхность может быть полностью защищена от попадания загрязнений. Поэтому рассмат-

2. Помещение образца в оболочку из платиновой фольги сильно снижает индукционный период и увеличивает скорость кристаллизации на ее начальных стадиях.

3. При загрязнении поверхности индукционный период сильно снижается (но не исчезает!), причем величина снижения зависит от характера загрязнений. В то же время энергия активации процесса меняется мало.

4. Появление на поверхности загрязнений сильно сказывается на характере зависимости скорости роста кристаллического слоя от времени. Большинство авторов, исследовавших эту зависимость [25, 158, 237, 337], отмечали постепенное снижение скорости роста кристаллического слоя, описывая полученные зависимости уравнениями параболы. В то же время в некоторых исследованиях (например, в [237]) отмечалась ограниченность временного участка, в пределах которого наблюдалась параболическая зависимость. За пределами этого участка зависимость становилась линейной. Некоторые исследователи констатировали наличие линейной

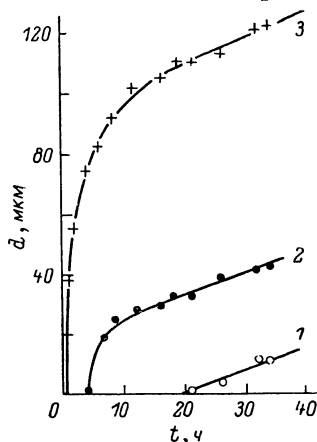


Рис. 4.55. Влияние поверхностных загрязнений на кристаллизацию газонаплавленного стекла при 1450 °С [79].

1 — чистая поверхность; 2 — следы платины; 3 — следы щелочи.

зависимости толщины кристаллического слоя от времени для образцов с загрязненной поверхностью во всем исследованном интервале времен [333, 339].

Рассмотрим теперь так называемый эффект индуцированной кристаллизации. Как уже упоминалось в § 4.14.2, при помещении исследуемого образца в бюкс из «сухого» стекла начало кристаллизации внутренней поверхности бюкса индуцирует появление кристаллического слоя на исследуемом образце. В работе [80], один из результатов которой приведен на рис. 4.56, показано следующее.

1. Начало кристаллизации поверхности безгидроксильного кварцевого стекла практически одновременно индуцирует начало кристаллизации поверхности любого кварцевого стекла, находящегося вблизи от первичной кристаллизующейся поверхности.

2. Начало кристаллизации кварцевых стекол типов II и III, содержащих группы  $\text{OH}^-$ , индуцирующего действия на кристаллизацию других стекол не оказывает.

3. Процесс кристаллизации образцов, начавшийся в результате эффекта индуцирования, протекает вначале с гораздо более высокой скоростью, чем процесс, определяемый собственной кристаллизацией такого же образца. Затем скорость снижается и стано-

вита в пределах погрешности эксперимента равной скорости собственной кристаллизации.

В работе [80] предложена следующая интерпретация изложенных выше результатов. Как отмечалось в разделе 2.6, кремнезем в процессе плавки частично восстанавливается. При снижении температуры равновесие (2.21) смещается вправо, в результате чего часть находящихся в стекле примесей может восстановиться

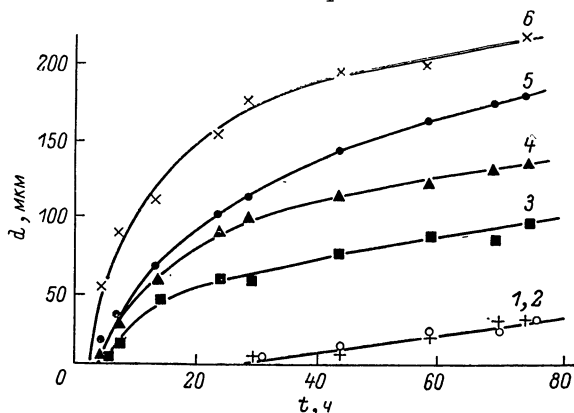


Рис. 4.56. Кинетика кристаллизации образцов газонаплавленного стекла при температуре 1430 °C в брусках из разных стекол [80].

1 — газонаплавленное стекло; 2 — паросинтетическое; 3 — электронаплавленное нейтрального синтеза из природного кварца; 4 — электронаплавленное восстановительного синтеза из синтетического  $\text{SiO}_2$ ; 5 — электронаплавленное восстановительного синтеза из искусственного кварца; 6 — электронаплавленное восстановительного синтеза из горного хрусталя.

до атомного состояния. В таком состоянии они, вероятно, легко вытесняются из кристобалита при его кристаллизации, попадая в газовую фазу, а оттуда на поверхность находящегося рядом образца, что и приводит к эффекту индуцирования кристаллизации. В этом случае «сухие» стекла, наплавленные в восстановительных условиях, должны проявлять индуцирующее воздействие в большей степени, чем аналогичные стекла, наплавленные в окислительных условиях (ср. рис. 4.56). Что касается гидроксильных групп, то они, являясь окислителями, сохраняют примеси в оксидной форме, в которой эти примеси, по-видимому, гораздо легче усваиваются решеткой кристобалита.

Из материала данного раздела следует, что в основе специфики кристаллизации кварцевого стекла лежат такие факторы, как зависимость скорости нуклеации от химических реакций поверхности стекла с компонентами газовой среды или загрязнений, протекающие транспортных процессов в печи, способствующих загрязнению поверхности образцов через газовую фазу, влияние примесей и их распределения в образце на скорость кристаллизации. Эти факторы обуславливают высокую чувствительность кинетики кристаллизации к характеру подготовки образцов и условиям термообработки.

## 5. ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО

Воздействие излучения на кварцевые стекла вызывает изменение ряда их физико-химических свойств и спектральных характеристик. Особенно сильное изменение свойств вызывает облучение в ядерном реакторе. В то время как изменение основных физико-химических свойств при облучении слабо зависит от концентрации примесей и способа получения стекла, изменения спектральных характеристик в значительной степени определяются этими факторами.

### 5.1. Изменения физико-химических свойств

Различные свойства кварцевого стекла по-разному чувствительны к воздействию радиации. Одни из них — прочность, модуль упругости, КТР — очень слабо меняются после облучения, изменения других — теплоемкости, теплопроводности — проявляются лишь в низкотемпературной области ( $< 25$  K) [34, 36], третьи — плотность, показатель преломления [287], ионная электропроводность [135] — изменяются весьма значительно. Наиболее важным является изменение плотности, которое может приводить к возникновению опасных напряжений в облученных образцах.

При облучении в реакторе смешанным гамма-нейтронным излучением плотность стекла вначале быстро возрастает и достигает максимального значения при величине потока  $\sim 3 \cdot 10^{23}$  быстрых нейтронов на  $1 \text{ м}^2$ , при дальнейшем увеличении дозы имеет место некоторое снижение плотности (до 10 % от первоначального уплотнения) и насыщение при потоках  $\sim 2 \cdot 10^{24}$  нейтр./ $\text{м}^2$ . Аналогичным образом (см. раздел 4.2) меняется и показатель преломления (рис. 5.4) [287]. Конечным продуктом облучения стеклообразного и кристаллического (кварц, кристобалит, тридимит) кремнезема в ядерном реакторе является так называемая метамиктная фаза — аморфное, оптически изотропное вещество с плотностью  $2260 \text{ кг/м}^3$

[287]. Наблюдаемая сложная зависимость плотности от дозы облучения является суперпозицией трех независимых процессов, сопровождающихся изменением объема: уплотнения, расширения стекла, предварительно уплотненного облучением или внешним давлением, и расширения, связанного с присутствием примесей алюминия (с разрывами связей  $Al-O$ ) [287].

Уплотнение стекла наблюдается при действии на него как быстрых нейтронов, так и ионизирующей радиации — электронов [194],  $\gamma$ -излучения [287, 313], жесткого УФ-излучения [251], причем при воздействии разных видов ионизирующего излучения

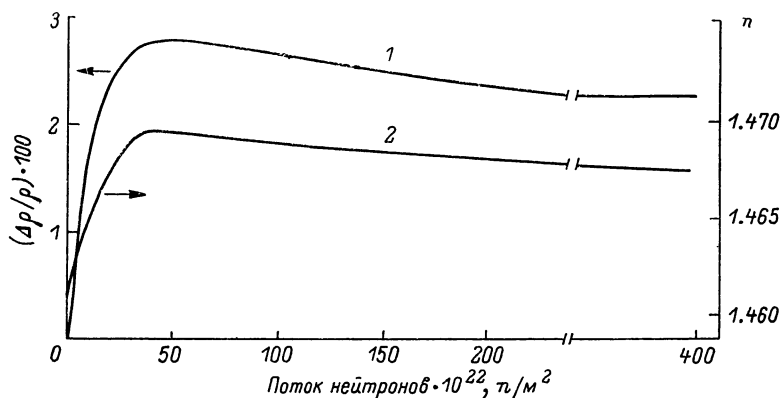


Рис. 5.1. Изменение плотности (1) и показателя преломления (2) кварцевого стекла при облучении быстрыми нейтронами [287].

плотность стекла изменяется с дозой примерно одинаково [287]. В условиях реакторного облучения быстрые нейтроны на порядок более эффективно влияют на изменение плотности по сравнению с  $\gamma$ -облучением [134, 287].

При неравномерном облучении, например в случае слабопроникающей радиации — мягких рентгеновских лучей [287], электронов [194], УФ-излучения [251], а также в случае неоднородного радиационного поля при  $\gamma$ - или нейтронном облучении, в образце или изделии из кварцевого стекла возникают сильные напряжения, способные привести к разрушению изделия. Снижение возникающих напряжений может происходить двумя путями [287]: в результате образования трещин, приводящих к разрушению, и путем релаксации в результате текучести стекла, стимулированной облучением [288].

При нагревании облученных стекол происходит восстановление их свойств. Процесс отжига плотности имеет релаксационный характер и может быть описан как состоящий из множества элементарных процессов, распределенных по энергиям активации [287] или по энтропиям активации [239]. Ширина диапазона распределения времен релаксации необычайно велика и охватывает двенадцать порядков. Поэтому эффект отжига плотности начинается

проявляться еще при сравнительно низких температурах (300—400 °С) и заканчивается при температурах, близких к 1000 °С. Термическая релаксация плотности облученных стекол приводит к перераспределению напряжений в образцах. В том случае, если возникшие при облучении напряжения практически не релаксировали под действием излучения, термический отжиг приводит к практически полному снятию напряжений. Если в результате интенсивного облучения возникшие напряжения в значительной степени отрелаксировали под действием излучения, то между зонами стекла с различной плотностью напряжения наблюдаться не будут. После термического отжига плотность различных участков стекла выравнивается, что приводит к возникновению напряжений, близких по величине к первоначально возникшим радиационным напряжениям, но противоположных по знаку [287].

Облучение большими потоками быстрых нейтронов ( $\sim 2 \times 10^{24}$  нейтр./м<sup>2</sup>) оптически неоднородных образцов [287], а также образцов, содержащих «технологические» неоднородности, выявленные методом РМУ [24, 42], приводит к гомогенизации стекла и исчезновению неоднородностей. Отжиг большой длительности (1100 °С, 6 ч) восстанавливает структуру необлученного стекла, фиксируемую методом РМУ [123].

Под действием излучения меняется структура кварцевого стекла: средние значения угла Si—O—Si уменьшаются со 144 до 138° при неизменном среднем расстоянии Si—O [196, 287].

## 5.2. Влияние облучения на оптические свойства

Под действием радиации в спектрах поглощения промышленных кварцевых стекол появляются дополнительные полосы поглощения в области 550, 300 и 215 нм, которые для краткости обозначают как *A*, *B* и *C* соответственно. Интенсивность наведенных полос поглощения зависит от содержания примесей в стекле, условий его получения, вида радиации и поглощенной дозы.

Полоса *A* (550 нм) проявляется в облученных стеклах типов I и II, содержащих парные добавки Al+R [7, 259—261]. Она обусловлена дыркой, локализованной на комплексе  $[\text{AlO}_4]^- \text{R}^+$ . При замене щелочного катиона R<sup>+</sup> на протон H<sup>+</sup> способность стекла окрашиваться под действием излучения теряется [235, 259].

Полоса *B* (300 нм) также обусловлена присутствием в стекле элементов III и I групп [260]. Предполагается, что за поглощение в случае этой полосы ответственны  $E_1'$ -центры на трехкоординированном атоме алюминия [7].

Полоса *C* (215 нм) проявляется во всех промышленных стеклах. За поглощение в этом случае ответственны парамагнитные радикалы  $\text{O}_2\text{Si}^\bullet$  ( $E_1'$ -центры) [4, 9, 124, 126], возникающие при гомолитическом разрыве связей Si—O [4, 9] или Si—Si [126] под действием облучения. Образующиеся при этом радикалы



( $O_{3/2}Si^{\cdot}$ ,  $^{\cdot}OSiO_{3/2}$ ) и ( $O_{3/2}Si^{\cdot}$ ,  $^{\cdot}SiO_{3/2}$ ) чрезвычайно активны, реакционноспособны и стремятся быстро прореагировать с находящимися поблизости атомами или молекулами примесей или вновь рекомбинировать друг с другом. В разделе 3.2 отмечалось, что в стабильном состоянии один из образовавшихся радикалов может находиться лишь в том случае, если другой быстро прореагирует с примесными атомами или молекулами [4, 9]. В специально синтезированных сверхчистых лабораторных стеклах примесей практически нет, поэтому образующиеся под действием излучения радикалы быстро рекомбинируют, в результате чего в таких стеклах полоса *C* не наблюдается даже после облучения их значительными дозами (до  $2 \cdot 10^8$  рад) [4]. Возможные химические реакции, приводящие к стабилизации образующихся при облучении радикалов  $O_{3/2}Si^{\cdot}$  и  $O_{3/2}SiO^{\cdot}$ , обсуждаются в [4, 9]. Радикалы  $O_{3/2}SiO^{\cdot}$  ответственны за полосы поглощения в областях 260 и 630 нм [125, 321].

При облучении быстрыми нейтронами в результате смещения атомов кислорода образуются кислородные вакансии, ответственные за полосу поглощения 248 нм [189].

Эффективным способом повышения радиационно-оптической устойчивости (РОУ) кварцевых стекол является насыщение молекулярным водородом [34, 205, 313]. Растворенный в стекле водород в процессе облучения реагирует с образующимися радикалами  $O_{3/2}Si^{\cdot}$  и  $O_{3/2}SiO^{\cdot}$ , превращая их соответственно в структурные группы  $O_{3/2}SiH$  и  $O_{3/2}SiOH$ , что проявляется в резком возрастании поглощения в областях 4.44 и 2.73 мкм соответственно после облучения таких стекол [205, 313]. В то же время растворенный водород тормозит возникновение полос *A* и *B*, образуя оптически неактивные комплексы  $[AlO_{3/2}]^{\cdot}-H^+$  и застраивая  $E'_1$ -центры на алюминии [34, 205].

Зависимость РОУ кварцевых стекол от содержания в них растворенного водорода и высокая подвижность молекулярного водорода в стекле обуславливают чувствительность РОУ к тепловой обработке. Так, выдержка стекол типа II, содержащих некоторое количество растворенного водорода, при 850° С в течение нескольких часов приводит к диффузионному удалению водорода и возрастанию интенсивности полос *A*, *B* и *C*, в то время как тепловая обработка стекол типа I, не содержащих растворенного водорода, не приводит к изменению РОУ [34]. И наоборот, тепловая обработка стекол в атмосфере водорода способствует повышению их РОУ [34, 205].

Центры наведенного поглощения вполне устойчивы при комнатной температуре, однако при нагревании стекла или при облучении его ультрафиолетом они разрушаются. Наименьшей термической стабильностью отличается полоса *B*, невысока устойчивость к нагреванию и полосы *A*: обе полосы начинают выцветать с заметной скоростью при температурах около 200° С. Полоса *C* начинает разрушаться при температурах выше 400° С [36]. Термическая стабильность радикалов  $O_{3/2}Si^{\cdot}$  и  $O_{3/2}SiO^{\cdot}$  зависит

от конкретных условий их стабилизации в момент образования и может колебаться в относительно широких пределах. Так, например,  $E'_1$ -центры в гидроксилсодержащих стеклах начинают быстро разрушаться при 400 °С, а в безгидроксильных — при 600 °С [6, 227]. Термообработка облученных стекол сопровождается испусканием света, причем спектр термолюминесценции в ос-

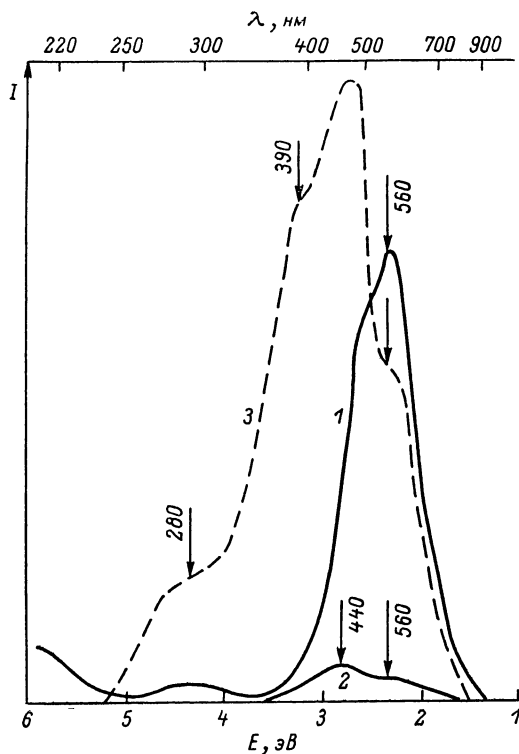


Рис. 5.2. Спектры радиолюминесценции кварцевых стекол [34].

1, 2 — паросинтетическое стекло: 1 — при 100 К; 2 — при 290 К; 3 — стекло типа I при 110 К.

новном совпадает со спектром радиолюминесценции (см. ниже) [34]. Исследование зависимости интенсивности термолюминесценции от температуры в условиях нагревания облученного образца с постоянной скоростью дает возможность получить кривую термолюминесценции, на которой в области температур 110—673 К обнаруживаются три основных максимума — при 160, 390 и 590 К. Повышение концентрации примесей в стекле и восстановительные условия синтеза способствуют увеличению интенсивности максимумов термолюминесценции [107, 192]. Между полосами наведенного поглощения и максимумами термолюминесценции какой-либо корреляции не прослеживается [107, 192, 259].

Радиационные центры поглощения могут разрушаться также и при достаточно продолжительном действии света. В процессе оптического обесцвечивания возникает фотостимулированная люминесценция, по спектральному составу близкая к радиолюминесценции при той же температуре. Яркость фотостимулированной люминесценции резко возрастает при снижении температуры, и при температуре жидкого азота она на два порядка выше, чем при комнатной температуре [34].

В момент облучения стекла имеет место радиолюминесценция. Установлено, что в спектрах радиолюминесценции присутствуют те же полосы, что и в спектрах фотолюминесценции, — 280, 390 и 470 нм, и, кроме того, могут присутствовать полосы 500 и 560 нм, не возбуждающиеся ультрафиолетовым излучением в области 200—440 нм. Яркость радиолюминесценции сильно возрастает с понижением температуры облучения — при 100 К, например, она на порядок выше, чем при 290 К (рис. 5.2) [34].

Яркость радиолюминесценции пропорциональна мощности дозы [37]:

$$B = \beta P,$$

где  $B$  — яркость люминесценции, сб/см;  $\beta$  — удельная яркость радиолюминесценции, сб·с/(см·рад);  $P$  — мощность дозы, рад/с. В [37] определены значения  $\beta$  для трех видов кварцевого стекла (каких именно, в работе не указано) в условиях облучения в ядерном реакторе при 35° С. Эти значения оказались равными  $1.5 \times 10^{-7}$ ,  $3.5 \cdot 10^{-7}$  и  $4.5 \cdot 10^{-7}$  сб·с/(см·рад). В [107] отмечалось, что значение  $\beta$  в начальный момент облучения газонаплавленных стекол составляло  $3.6 \cdot 10^{-7}$  сб·с/(см·рад). В процессе облучения яркость возрастала и при насыщении через 0.5—2 ч  $\beta$  достигала значения  $4.5 \cdot 10^{-7}$  сб·с/(см·рад). Введение одиночных и парных примесей элементов III и I групп незначительно повышало яркость свечения, и при насыщении величина  $\beta$  становилась равной  $5.2 \times 10^{-7}$  сб·с/(см·рад).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы надеемся, что предложенный читателю краткий обзор современного состояния знаний о свойствах кварцевого стекла позволяет не только получить некоторую конкретную информацию на этот счет и сориентироваться в имеющейся литературе, но и составить собственное представление об особенностях исследований свойств кварцевого стекла в последние десятилетия и тенденциях, предопределяющих развитие таких исследований в ближайшем будущем. В заключительной части книги мы считаем уместным кратко высказать по этому поводу и собственные соображения.

Только в конце пятидесятых—начале шестидесятых годов большинство исследователей свойств кварцевого стекла начали осознавать, что многие важнейшие свойства этого стекла решающим образом зависят от его технологии и исходного сырья. Таким образом, серьезное исследование многих свойств кварцевого стекла началось всего лишь 25—30 лет тому назад. В ходе этих исследований выяснилось, что на вязкость и другие деформационные свойства, кристаллизационную способность, электрические свойства, оптические свойства и ряд других характеристик стекла малые примеси разнообразных компонентов могут оказывать не меньшее влияние, чем оказывают добавки тех же компонентов в количестве нескольких процентов или даже десятков процентов к обычным многокомпонентным стеклам. К тому же в ряде случаев на свойства кварцевого стекла сильнее всего влияет такой специфический фактор, как окислительно-восстановительные равновесия. Необходимо также учитывать сложность синтеза кварцевых стекол со строго заданными характеристиками и сложность количественного анализа состояния примесей в стекле, а также степени его нестехиометричности. Неудивительно поэтому, что, несмотря на тысячи публикаций, полностью или частично посвященных свойствам кварцевого стекла (из которых лишь малая часть включена нами в список литературы), разработка многих важных проблем, относящихся к общим зависимостям этих свойств от различных факторов и тем более к интерпретации этих зависимостей, находится лишь в начальной стадии.

И тем не менее можно думать, что в ближайшие одно-два десятилетия и объем фактических знаний о свойствах кварцевого стекла, и особенно уровень понимания структурной природы соответствующих закономерностей сильно возрастут. Залогом этого является как особое прикладное значение кварцевого стекла, так и резко усилившееся в последние годы внимание к кварцевому стеклу физиков, интересующихся природой стеклообразного состояния.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеева З. Д., Анфимова И. Н., Мазурин О. В. и др.* Способ получения кварцоподобного стекла: А. с. 631470 (СССР). — Б. И., 1978, № 41, с. 89.
2. *Аматуни А. Н., Шевченко Е. Б., Малыгина Т. И.* Термическое расширение кварцевого стекла. — Тр. метрол. ин-тов СССР, 1972, вып. 131 (191), с. 116—125.
3. *Амосов А. В.* Сложная структура полосы люминесценции 4.4 эВ в кварцевых стеклах. — Физика и химия стекла, 1979, т. 5, № 5, с. 624—626.
4. *Амосов А. В.* Новая концепция механизма образования радиационных парамагнитных центров окраски в кварцевых стеклах. — Физика и химия стекла, 1983, т. 9, № 5, с. 569—583.
5. *Амосов А. В., Бушмарин Д. Б., Жахов В. В. и др.* Спектры люминесценции кварцевых стекол. — В кн.: Физико-химические исследования структуры и свойств кварцевого стекла. М., 1974, с. 56—63.
6. *Амосов А. В., Дорфман Г. А., Жахов В. В. и др.* Роль технологических примесей водорода и хлора в радиационных процессах в кварцевом стекле. — Физика и химия стекла, 1983, т. 9, № 6, с. 741—745.
7. *Амосов А. В., Корнев В. В., Малышкин С. Ф.* Многотипность радиационных центров окраски на алюминии в кварцевых стеклах. — Физика и химия стекла, 1981, т. 7, № 2, с. 209—214.
8. *Амосов А. В., Леко В. К., Мещерякова Е. В.* Влияние тепловой обработки на вязкость и структурные изменения стеклообразного кремнезема. — Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 4, с. 416—421.
9. *Амосов А. В., Петровский Г. Т.* Механизм образования радиационных парамагнитных центров окраски в кварцевых стеклах. — ДАН СССР, 1983, т. 268, № 2, с. 341—344.
10. *Амосов А. В., Халилов В. Х., Пивоваров С. С.* Природа полосы поглощения 242 нм в спектрах кварцевых стекол. — Физика и химия стекла, 1981, т. 7, № 3, с. 336—338.
11. *Андреева Н. А., Чернышова Л. С.* Измерение поверхностного натяжения различных видов кварцевого стекла. — В кн.: Краткие тез. III Всес. научно-техн. конф. по кварцевому стеклу. М., 1973, с. 80—81.
12. *Антонова А. И., Гурковский Е. В., Левин И. М.* Влияние величины зерен кварца на некоторые свойства газонаплавленных стекол. — В кн.: Краткие тез. III Всес. научно-техн. конф. по кварцевому стеклу. М., 1973, с. 50—51.
13. *Аппен А. А.* Химия стекла. Л., 1970. 352 с.
14. *Асламова М. С.* Армирующие стекловолокна. — В кн.: Научные основы материаловедения. М., 1981, с. 209—220.
15. *Асламова М. С., Шелюбский В. И., Хазанов В. Е., Герасимова Л. Г.* О влиянии тепловой обработки на прочность кварцевого волокна. — В кн.: Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол. М., 1972, с. 31—35.

16. Байкова Л. Г., Пух В. П., Песина Т. И. Влияние химического травления на прочность неповрежденного стекла. — Физика и химия стекла, 1983, т. 9, № 6, с. 654—659.
17. Бартнев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М., 1974. 240 с.
18. Безбородов М. А., Завьялов Н. Д., Курлянкин Ф. А. Влияние сырьевых материалов на кристаллизацию кварцевого стекла. — Огнеупоры, 1936, № 10, с. 638—650.
19. Безбородов М. А., Курлянкин Ф. А. Влияние газовой среды на кристаллизацию кварцевого стекла. — В кн.: Академику Белянкину. М.; Л., 1946, с. 536—543.
20. Белобородова Т. И., Пирогов В. В., Бакулин Т. В., Лясин В. Ф. Новый способ производства трубок и стержней из кварцевого стекла. — Стекло и керамика, 1971, № 12, с. 15—16.
21. Белов Н. В. Строение стекла в свете кристаллохимии силикатов. — В кн.: Стеклообразное состояние. М.; Л., 1960, с. 91—98.
22. Берштейн В. А. Гидролитический механизм разрушения аморфных и аморфно-кристаллических тел. — В кн.: Проблемы прочности и пластичности твердых тел. Л., 1979, с. 212—226.
23. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Рыжов В. А., Степанов В. А. Влияние гидролитической деполимеризации на строение и механические свойства кварцевых стекол. — Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 5, с. 557—569.
24. Боганов А. Г., Голубков В. В., Руденко В. С. О нейтронной аморфизации кристаллического кремнезема. — В кн.: Радиационно-стимулированные явления в кислородсодержащих кристаллах и стеклах. Ташкент, 1978, с. 63—71.
25. Боганов А. Г., Руденко В. С. Необратимость структурных превращений некоторых тугоплавких оксидов и ее связь с отклонениями от стехиометрии. — В кн.: Проблемы химии силикатов. Л., 1974, с. 54—70.
26. Боганов А. Г., Руденко В. С. Нуклеация и рост кристаллических зародышей в объеме кварцевого стекла. — Физика и химия стекла, 1976, т. 2, № 1, с. 33—40.
27. Боганов А. Г., Руденко В. С., Башнина Г. Л. Закономерности кристаллизации и природа кварцевого стекла. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1966, т. 2, № 2, с. 363—375.
28. Боганов А. Г., Черемисин И. И., Руденко В. С. Разрушение монокристаллов кварца при высоких температурах в вакууме. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1973, т. 9, № 2, с. 323—324.
29. Богатырев В. А., Бубнов М. М., Вечканова Н. Н. и др. Высокопрочные волоконные световоды, изготовленные методом химического осаждения из газовой фазы. — Квантовая электрон., 1982, т. 9, № 7, с. 1506—1509.
30. Богатырев В. А., Бубнов М. М., Дианов Е. М. и др. Исследование механической прочности волоконных световодов для систем оптической связи. — Квантовая электрон., 1981, т. 8, № 4, с. 844—852.
31. Бокин В. Я. Механические свойства силикатных стекол. Л., 1970. 180 с.
32. Ботвинкин О. К., Запорожский А. И. Кварцевое стекло. М., 1965. 260 с.
33. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Эпштейн Л. М. О концепции *d*-орбиталей и о причинах различий в свойствах соединений азота и фосфора. — Успехи химии, 1976, т. 45, № 7, с. 1316—1333.
34. Бреховских С. М., Викторова Ю. Н., Ланда Л. М. Радиационные эффекты в стеклах. М., 1982. 182 с.
35. Брэгг У., Кларинбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М., 1967. 390 с.
36. Бургановская Г. В., Варгин В. В., Леко Н. А., Орлов Н. Ф. Действие излучений на неорганические стекла. М., 1968. 244 с.
37. Васильев Г. Я., Усатый А. Ф., Лазуркин Ю. С., Марков А. А. Измерение люминесценции и потемнения стекол в процессе их облучения в ядерном реакторе. — ДАН СССР, 1959, т. 125, № 6, с. 1219—1222.

38. *Вассерман И. М., Никитина М. П., Амосов А. В.* О нестехиометрии стеклообразного кремнезема. — ДАН СССР, 1972, т. 203, № 1, с. 99—102.
39. *Витман Ф. Ф., Берштейн В. А., Пух В. П.* О высокопрочном состоянии стекла. — В кн.: Прочность стекла. М., 1969, с. 7—30.
40. *Воронков М. Г.* О межатомных расстояниях и природе связей Si—O в силикатах. — ДАН СССР, 1961, т. 138, № 1, с. 106—109.
41. *Гельд П. В., Есин О. А.* Процессы высокотемпературного восстановления. Свердловск, 1957. 530 с.
42. *Голубков В. В., Порай-Кошиц Е. А., Титов А. П.* Исследование структуры кварцевых стекол методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ). — В кн.: Краткие тез. III. Всес. научно-техн. конф. по кварцевому стеклу. М., 1973, с. 3—5.
43. *Горальник А. С., Кульбицкая М. Н., Михайлов И. Г. и др.* О температурной зависимости скорости звука в чистых и легированных кварцевых стеклах. — Акуст. журн., 1972, т. 18, № 3, с. 391—396.
44. *Гурковский Е. В., Левин И. М.* Плавление кварца в водородо-кислородном пламени. — Стекло и керамика, 1974, № 11, с. 10.
45. *Гурковский Е. В., Левин И. М.* Газопламенное наплавление кварцевого стекла. — В кн.: Физико-химические исследования структуры и свойств кварцевого стекла. М., 1974, с. 147—154.
46. *Гурковский Е. В., Тысовская Л. Д.* Спектральное определение германия в кварцевом стекле. — В кн.: Физико-химические исследования структуры и свойств кварцевого стекла. М., 1974, с. 181—186.
47. *Гурковский Е. В., Халилов В. Х., Леко В. К. и др.* Поглощение кварцевых стекол в ультрафиолетовой области спектра. — В кн.: Физико-химические исследования структуры и свойств кварцевого стекла. М., 1974, с. 45—50.
48. *Гусакова Н. К., Леко В. К., Мещерякова Е. В., Лебедева Р. Б.* Исследование вязкости различных кварцевых стекол в широком диапазоне температур. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1974, т. 10, № 2, с. 338—340.
49. *Дуброво С. К., Шныпиков А. Д.* Химическая устойчивость некоторых силикатных стекол в растворах щелочей. — Физика и химия стекла, 1976, т. 2, № 5, с. 460—465.
50. *Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фрондель К.* Система минералогии. Т. 3. Минералы кремнезема. М., 1966. 430 с.
51. *Жабров В. А., Моисеев В. В., Свиридов С. И., Чистосердов В. Г.* Изучение диффузии ионов натрия в кварцевом стекле. — Физика и химия стекла, 1976, т. 2, № 3, с. 272—275.
52. *Жабров В. А., Моисеев В. В., Свиридов С. И., Чистосердов В. Г.* Изучение диффузии двухвалентных примесных ионов в кварцевом стекле. — Физика и химия стекла, 1976, т. 2, № 4, с. 331—334.
53. *Журков С. Н.* Кинетическая концепция прочности твердых тел. (Термофлуктуационный механизм разрушения). — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1967, т. 3, № 10, с. 1767—1776.
54. *Закис Ю. Р.* Простейшие термические дефекты в стеклах. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1980, с. 3—36.
55. *Закис Ю. Р.* О применимости представлений о квазичастицах и дефектах к стеклам. — Физика и химия стекла, 1981, т. 7, № 4, с. 385—390.
56. *Закис Ю. Р., Трухин А. Н.* Фотолюминесценция кварца при возбуждении вакуумным ультрафиолетовым излучением. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1973, вып. 1, с. 50—54.
57. *Залесский В. Л., Колобов Н. А., Кафтук В. А. и др.* Исследование процессов переноса ионов натрия из кварцевого стекла в окислы при термическом окислении кремния. — Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы, 1975, вып. 1 (93), с. 37—42.
58. *Игнатьев И. С., Лазарев А. Н.* Колебания кластерных моделей дефектных центров в стеклообразном диоксиде кремния. — Физика и химия стекла, 1984, т. 10, № 5, с. 575—585.
59. *Кавац Н., Мохизуки С., Фүцита Х.* Уплотнение стекловидного кремнезема

- при статических давлениях выше 2 Мбар. — Синтетич. алмазы, 1971, т. 3, № 6, с. 53—54.
60. *Каленов А. А.* Изменение некоторых оптических свойств плавленого кварца под действием постоянного тока. — *Опт.-мех. пром-сть*, 1956, № 6, с. 1—6.
  61. *Каленов А. А., Колобков В. П., Ковалева И. В. и др.* Люминесценция некоторых трех- и двухвалентных земель в кварцевом стекле. — В кн.: *Спектроскопия кристаллов*. Л., 1973, с. 231—234.
  62. *Климашина Е. В., Чистосердов В. Г.* Влияние добавок некоторых элементов на спектральные свойства кварцевого стекла. — *Физика и химия стекла*, 1975, т. 1, № 2, с. 162—165.
  63. *Комарова Л. А.* Исследование закономерностей кристаллизации кварцевых стекол: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. Л., 1974. 23 с.
  64. *Комарова Л. А., Леко В. К.* Исследование кристаллизации труб из кварцевого стекла. — *Электротехническая промышленность. Светотехнические изделия*, 1975, вып. 1 (34), с. 3—5.
  65. *Кондратьев Ю. Н., Корнев В. В., Леко В. К.* Физико-химические свойства промышленных видов кварцевого стекла: Обзорная информация ВНИИЭСМ. М., 1975. 68 с.
  66. *Кондратьев Ю. Н., Ландман М. Р., Хотимченко В. С.* Распределение воды в дисках и блоках кварцевого стекла в зависимости от метода наплавления. — *Физика и химия стекла*, 1976, т. 2, № 3, с. 280—284.
  67. *Корявин А. А., Степанчук В. Н.* Газы в пузырьках кварцевого стекла. — *Опт.-мех. пром-сть*, 1976, № 10, с. 28—30.
  68. *Кульбицкая М. Н., Шутитов В. А.* Ультразвуковые исследования стекол. — *Акуст. журн.*, 1976, т. 22, № 6, с. 793—811.
  69. *Купер А. П.* Тригональные сетки и эффекты памяти в стеклообразном  $\text{V}_2\text{O}_5$ . — *Физика и химия стекла*, 1976, т. 2, № 1, с. 24—28.
  70. *Лапин В. А., Лапин С. А., Полонский Ю. А.* Электрическое сопротивление огнеупорных окислов, находящихся в твердом и жидком состояниях. — В кн.: *Тез. Всес. совещ. «Применение огнеупорных материалов в технике»*. Л., 1972, с. 97.
  71. *Леко В. К.* Вязкость кварцевых стекол. — *Физика и химия стекла*, 1979, т. 5, № 3, с. 258—278.
  72. *Леко В. К.* Совместное влияние примесей оксидов щелочных металлов и алюминия на вязкость стеклообразного кремнезема. — *Физика и химия стекла*, 1980, т. 6, № 5, с. 553—557.
  73. *Леко В. К.* Влияние физико-химических процессов, происходящих при синтезе и тепловой обработке, на свойства стеклообразного кремнезема. — *Физика и химия стекла*, 1982, т. 8, № 2, с. 129—148.
  74. *Леко В. К., Гусакова Н. К.* Особенности вязкого течения паросинтетических кварцевых стекол. — *Физика и химия стекла*, 1977, т. 3, № 3, с. 226—231.
  75. *Леко В. К., Гусакова Н. К., Мещерякова Е. В., Прохорова Т. И.* Влияние примесей щелочных окислов гидроксильных групп,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на вязкость стеклообразного кремнезема. — *Физика и химия стекла*, 1977, т. 3, № 3, с. 219—226.
  76. *Леко В. К., Комарова Л. А.* Исследование индукционного периода кристаллизации кварцевых стекол. — *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, 1971, т. 7, № 12, с. 2240—2244.
  77. *Леко В. К., Комарова Л. А.* Исследование распределения примесей в поверхностных слоях труб из кварцевого стекла. — *Опт.-мех. пром-сть*, 1974, № 6, с. 33—35.
  78. *Леко В. К., Комарова Л. А.* Кристаллизация труб из кварцевого стекла. — *Стекло и керамика*, 1974, № 8, с. 10—12.
  79. *Леко В. К., Комарова Л. А.* Исследование влияния поверхностных примесей на кинетику кристаллизации кварцевых стекол. — *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, 1974, т. 10, № 10, с. 1872—1874.
  80. *Леко В. К., Комарова Л. А.* Эффект индуцирования кристаллизации кварцевых стекол. — *Физика и химия стекла*, 1975, т. 1, № 4, с. 335—340.



81. *Леко В. К., Комарова Л. А.* Кристаллизация кварцевых стекол в различных газовых средах. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1975, т. 11, № 6, с. 1115—1120.
82. *Леко В. К., Комарова Л. А.* Влияние концентрации кислородных вакансий и гидроксильных групп на кристаллизацию кварцевых стекол. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1975, т. 11, № 10, с. 1864—1868.
83. *Леко В. К., Комарова Л. А.* Влияние паров воды на кристаллизацию кварцевых стекол. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1975, т. 11, № 11, с. 2046—2049.
84. *Леко В. К., Комарова Л. А., Мазурин О. В.* К вопросу о методике исследования кристаллизации кварцевых стекол. Л., 1970. 25 с. — Рукопись деп. в ВНИИТИ, № 2008-70 деп.
85. *Леко В. К., Мещерякова Е. В.* Исследование особенностей влияния окислительно-восстановительных условий плавки на вязкость электронаплавленных кварцевых стекол. — Физика и химия стекла, 1975, т. 1, № 3, с. 264—274.
86. *Леко В. К., Мещерякова Е. В.* Исследование структурной релаксации кварцевых стекол методом вискозиметрии. — Физика и химия стекла, 1975, т. 1, № 5, с. 447—450.
87. *Леко В. К., Мещерякова Е. В.* Релаксация напряжения в кварцевом стекле. — Физика и химия стекла, 1976, т. 2, № 4, с. 311—317.
88. *Леко В. К., Мещерякова Е. В.* Процессы сдвиговой релаксации в кварцевых стеклах. — Физика и химия стекла, 1976, т. 2, № 4, с. 317—323.
89. *Леко В. К., Мещерякова Е. В., Гусакова Н. К.* Исследование стабилизационных процессов в кварцевых стеклах. — В кн.: IV Всес. совещ. по стеклообразному состоянию и семинары по стеклу Института химии силикатов АН СССР: Тезисы докладов и сообщений. Л., 1975, с. 83—86.
90. *Леко В. К., Мещерякова Е. В., Гусакова Н. К., Лебедева Р. Б.* Исследование вязкости отечественных промышленных кварцевых стекол. — Опт.-мех. пром-сть, 1974, № 12, с. 42—45.
91. *Леко В. К., Степанова И. А.* Исследование термического потемнения электронаплавленных кварцевых стекол. — Опт.-мех., пром-сть, 1973, № 6, с. 44—46.
92. *Леко В. К., Шубин В. Н., Степанова И. А., Розенман И. М.* Разработка технологии тигельного наплавления кварцевого стекла, не темнеющего при термообработке. — В кн.: Краткие тез. III Всес. научно-техн. конф. по кварцевому стеклу. М., 1973, с. 39—40.
93. *Лорьян С. Г., Саринюлян Р. С., Костанян К. А.* Электропроводность высококремнеземистых стекол системы  $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  в широком интервале температур. — Физика и химия стекла, 1977, т. 3, № 6, с. 612—616.
94. *Лясин В. Ф.* Влияние некоторых факторов на формирование труб из кварцевого стекла. — Стекло и керамика, 1970, № 2, с. 14—16.
95. *Мазурин О. В.* Электрические свойства стекла. Л., 1962. 162 с.
96. *Мазурин О. В.* Стеклование и стабилизация неорганических стекол. Л., 1978. 62 с.
97. *Мазурин О. В.* Некоторые проблемы современного состояния и дальнейшего развития кинетической теории стеклования. — В кн.: Стеклообразное состояние. Л., 1983, с. 20—27.
98. *Мазурин О. В., Беббер А. В., Чистосердов В. Г.* Электропроводность кварцевых стекол разных марок и ее зависимость от тепловой обработки. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1973, т. 9, № 6, с. 1031—1037.
99. *Мазурин О. В., Клюев В. П.* Исследование замедленно-упругой деформации кварцевых стекол. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1974, т. 10, № 6, с. 1115—1119.
100. *Мазурин О. В., Клюев В. П., Леко В. К., Мещерякова Е. В.* Исследование температурной зависимости вязкости оконного и кварцевых стекол в интервале  $10^{13}$ — $10^{16}$  пуаз при равномерном охлаждении. — Физика и химия стекла, 1975, т. 1, № 4, с. 371—373.
101. *Мазурин О. В., Старцев Ю. К.* Расчет структурной релаксации свойств

- стеклообразующих веществ при несоблюдении принципа термореологической простоты. — Физика и химия стекла, 1981, т. 7, № 4, с. 408—413.
102. Мазурич О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. Т. I, Л., 1973. 444 с.; Т. IV, ч. 1, Л., 1980. 462 с.
  103. Мазурич О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. Т. II, Л., 1975. 632 с.; Т. III, ч. 1, Л., 1977. 586 с.; Т. III, ч. 2, Л., 1979. 486 с.; Т. IV, ч. 2, Л., 1981. 375 с.
  104. Молчанов В. С., Прихидько Н. Е. Сравнение устойчивости кварцевого и химико-лабораторного стекол к действию растворов едкого натра. — Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 4, с. 482—486.
  105. Мюллер Р. Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние. — В кн.: Химия твердого тела. Л., 1965, с. 9—63.
  106. Немилов С. В. О соответствии результатов структурных и термодинамических исследований стеклообразного кремнезема. — Физика и химия стекла, 1982, т. 8, № 4, с. 385—394.
  107. Орлов Н. Ф., Леко Н. А. Наведенные спектры поглощения, термо- и радиолуминесценция кварцевых стекол с добавками различных ионов. Л., 1971. 23 с. — Рукопись деп. в ВИНТИ, № 3390-71 деп.
  108. Павлова Г. А. Свойства и структура стекол системы  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ . — Физика и химия стекла, 1982, т. 8, № 4, с. 395—405.
  109. Порай-Кошиц Е. А. Дифракционные методы исследования стеклообразных веществ. — В кн.: Стеклообразное состояние. М.; Л., 1960, с. 14—42.
  110. Порай-Кошиц Е. А. О структуре однокомпонентных стекол. — Физика и химия стекла, 1977, т. 3, № 4, с. 292—305.
  111. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, 1966. 509 с.
  112. Прохорова Т. И., Острогина О. М. Спектрально-люминесцентные свойства кварцевых стекол с церием. — Физика и химия стекла, 1981, т. 7, № 6, с. 678—685.
  113. Прянишников В. П. Система кремнезема. Л., 1971. 238 с.
  114. Пух В. П. Прочность и разрушение стекла. Л., 1973. 156 с.
  115. Радциг В. А. Парамагнитные центры на поверхности раскола кварца. — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 2, с. 448—464.
  116. Реброва К. П., Шеколкин А. А. Особенности полиморфного превращения жильного кварца в кристобалит. — В кн.: Физико-химические исследования структуры и свойств кварцевого стекла. М., 1974, с. 119—125.
  117. Рехсон С. М., Гинабург В. А. Релаксация напряжения и деформации в стабилизированных силикатных стеклах. — Физика и химия стекла, 1976, т. 2, № 5, с. 431—438.
  118. Родичева В. Н., Корявин А. А., Шашкин В. С. Газовыделение из кремнезема в широком интервале температур. — В кн.: Исследования в области физико-химии и технологии стекла и ситаллов: Сборник научных трудов ГИС. М., 1981, с. 13—19.
  119. Россинский Ф. Ф., Тарасов Б. В. Влияние материала тигля на прозрачность кварцевого стекла в УФ-области. — Стекло: Тр. Гос. НИИ стекла, 1970, № 1, с. 36—40.
  120. Россинский Ф. Ф., Тарасов Б. В. Влияние фтора на вязкость кварцевого стекла. — Стекло: Тр. Гос. НИИ стекла, 1971, № 1, с. 105—107.
  121. Сергеев О. А., Мень А. А. Теплофизические свойства полупрозрачных материалов. М., 1977. 288 с.
  122. Сергеев О. А., Шапков А. Г., Уманский А. С. Теплофизические свойства кварцевого стекла. — Инж.-физ. журн., 1982, т. 43, № 6, с. 960—970.
  123. Сигаев В. Н., Янзин И. И., Асадчиков В. Е. Строение кварцевого стекла по данным нейтронной дифракции и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей: Влияние на ближний порядок облучения быстрыми нейтронами. — Физика и химия стекла, 1977, т. 3, № 2, с. 97—101.

124. Силинь А. Р., Скуя Л. Н. Простейшие радиационные дефекты в стеклообразном кремнеземе. — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1980, с. 56—69.
125. Силинь А. Р., Скуя Л. Н., Шендрик А. В. Радиационные собственные дефекты в стеклообразном кремнеземе. Немостиковый кислород. — Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 4, с. 405—410.
126. Силинь А. Р., Шендрик А. В., Юдин Д. М. Новые данные о парамагнитных радикалах в системе  $\text{SiO}_2$ . — В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1974, с. 34—51.
127. Скрипников В. А., Санин В. Н., Балашов Ю. С., Болгов А. С. Природа низких значений коэффициента теплового расширения кварцевого стекла. — Физика и химия стекла, 1983, т. 9, № 3, с. 367—371.
128. Скрипников В. А., Санин В. Н., Балашов Ю. С., Чернышов А. В. Температурная зависимость модулей упругости кварцевого стекла. — Физика и химия стекла, 1979, т. 5, № 6, с. 675—680.
129. Сокольский В. Э., Шовский В. А., Казимиров В. П., Баталин Г. И. О строении стеклообразной двуокиси кремния при высоких температурах. — Физика и химия стекла, 1980, т. 6, № 5, с. 517—520.
130. Соломин Н. В. Получение прозрачного кварцевого стекла в стержневой электрической печи. — Керамика и стекло, 1938, № 5, с. 21—24.
131. Тарасов Б. В., Россинский Ф. Ф. Пропускание кварцевого стекла в УФ-области спектра. — Стекло: Тр. Гос. НИИ стекла, 1968, № 2, с. 80—86.
132. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В. П. Глушко. М., 1962. Т. 2. 916 с.
133. Трухин А. Н., Боганов А. Г., Праулинъш А. М. К вопросу о природе центров люминесценции (396 нм и 280 нм) в кварцевых стеклах. — Физика и химия стекла, 1979, т. 5, № 3, с. 346—353.
134. Файнберг Е. А., Питерских С. Э. Влияние проникающей радиации на плотность электровакуумных стекол. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1972, т. 8, № 10, с. 1834—1838.
135. Файнберг Е. А., Питерских С. Э. Электропроводность кварцевого стекла, подвергнутого воздействию различных видов проникающего излучения. — В кн.: Стеклообразное состояние: Электрические свойства и строение стекла. Ереван, 1974, с. 119—122.
136. Ферри Дж. Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. 535 с.
137. Физико-химические основы производства оптического стекла/Под ред. Л. И. Демкиной. Л., 1976. 456 с.
138. Филипович В. Н. Вакансионно-диффузионная теория вязкости стекол и ее применение к кварцевому стеклу. — Физика и химия стекла, 1975, т. 1, № 3, с. 256—264.
139. Филипович В. Н. Вакансионно-диффузионная теория вязкости стекол  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  с малым содержанием  $\text{R}_2\text{O}$ . — Физика и химия стекла, 1975, т. 1, № 5, с. 426—431.
140. Франк-Каменецкий В. А., Каменцев И. Е. Влияние структурных примесей на параметры решетки искусственного кварца. — Тр. ВНИИ пьезооптического минерального сырья, 1962, т. 6, с. 55—71.
141. Халилов В. Х. Дефекты типа «обрыва связей» в кварцевом стекле. — Физика и химия стекла, 1983, т. 9, № 2, с. 195—206.
142. Халилов В. Х., Захаров В. К., Певницкий И. В., Доценко А. В. Спектроскопические проявления структурных фрагментов состава  $\text{SiO}_{2-x}$  в термообработанном кварцевом стекле. — Физика и химия стекла, 1980, т. 6, № 4, с. 473—484.
143. Халилов В. Х., Певницкий И. В., Пивоваров С. С. и др. Определение методом термооптической интерферометрии поглощения, обусловленного примесями 3d-элементов в кварцевом стекле с малым содержанием групп ОН. — Физика и химия стекла, 1981, т. 7, № 3, с. 345—351.
144. Халилов В. Х., Пивоваров С. С. Проявление примеси железа в области края фундаментального поглощения кварцевых стекол. — Физика и химия стекла, 1979, т. 5, № 4, с. 453—458.

145. Хиллис У. Б. Причины низкой прочности и предельная прочность аморфных хрупких тел. — В кн.: Прочность стекла. М., 1969, с. 68—120.
146. Ходкевич Л. П., Леко В. К. Кварцевое стекло в производстве электровакуумных изделий. М., 1981. 88 с.
147. Хотимченко В. С., Василий Ю. В., Конская Л. В. Свойства синтетического диоксида кремния при высокотемпературной обработке. — Стекло и керамика, 1983, № 6, с. 13—14.
148. Черемисин И. И. Масс-спектрометрические исследования газовых примесей в различных модификациях чистого кремнезема: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. Л., 1978. 24 с.
149. Чистосердов В. Г., Павлова Г. А., Савельев В. Н. Электрические свойства кварцевого стекла и спеченной двуокиси кремния в диапазоне от звуковых до сверхвысоких частот. — В кн.: Стеклообразное состояние. Ереван, 1970, с. 82—86.
150. Шейнина Т. Г., Ананич Н. И. Исследование природы окраски высококремнеземистых стекол типа медного рубина. — Физика и химия стекла, 1980, т. 6, № 3, с. 332—334.
151. Шеффер Г. Химические транспортные реакции. М., 1964. 189 с.
152. Шульц М. М. Кислотно-основная концепция в применении к оксидным расплавам и стеклам и учение Д. И. Менделеева о стеклообразном состоянии. — Физика и химия стекла, 1984, т. 10, № 2, с. 129—138.
153. Шульц П. Производство оптических световодных волокон: Процессы и материалы. — В кн.: Стеклообразное состояние. Л., 1983, с. 186—197.
154. Щеколдин А. А., Синкевич Г. А., Петров Н. А. Жильный гранулированный кварц — новое сырье для получения прозрачного кварцевого стекла. — Стекло и керамика, 1963, № 11, с. 6—8.
155. Юрков Л. Ф., Леко В. К. Переходные стекла и спай в электровакуумной промышленности. М., 1979. 120 с.
156. Adams R., McMillan P. W. Review: static fatigue in glass. — J. Mater. Sci., 1977, vol. 12, N 4, p. 643—657.
157. Ainslie N. G., Mackenzie J. D., Turnbull D. Melting kinetics of quartz and cristobalite. — J. Phys. Chem., 1961, vol. 65, N 10, p. 1718—1723.
158. Ainslie N. G., Morelock C. R., Turnbull D. Devitrification kinetics of fused silica. — In: Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts. Columbus, 1962, p. 97—107.
159. Altmann A. Zum Verhalten von Blasen in Kieselglasschmelzen. — Silikattechnik, 1979, Bd 30, H. 10, S. 299—302, 319, 320.
160. Anderson O. L., Bömmel H. E. Ultrasonic absorption in fused silica at low temperatures and high frequencies. — J. Amer. Ceram. Soc., 1955, vol. 38, N 4, p. 125—131.
161. Anderson O. L., Dienes G. J. The anomalous properties of vitreous silica. — In: Non-crystalline solids. New York, 1960, p. 449—490.
162. Armstrong W. M., Chaklader A. C., De Cleen M. L. Interface reaction between metals and ceramics. 2. Refractory metals — fused  $\text{SiO}_2$  system. — J. Amer. Ceram. Soc., 1962, vol. 45, N 9, p. 407—412.
163. Arndt J., Stöffler D. Anomalous changes in some properties of silica glass densified at very high pressures. — Phys. Chem. Glasses, 1969, vol. 10, N 3, p. 117—124.
164. Austin J. B., Pierce R. H. H. A determination of the refractive index of vitreous silica and the calibration of silica refraction thermometers between 18 and  $-200^\circ\text{C}$ . — Physics, 1935, vol. 6, N 1, p. 43—46.
165. Babcock C. L., Barber S. W. Coexisting structures in vitreous silica. — Industr. Eng. Chem., 1954, vol. 46, N 1, p. 161—166.
166. Bacon J. F., Hasapis A. A., Wholley J. W. Viscosity and density of molten silica and high silica content glasses. — Phys. Chem. Glasses, 1960, vol. 1, N 3, p. 90—98.
167. Bambauer N. U. Spurenelementgehalte und  $\gamma$ -Farbzentren in Quarzen aus Zerkluftungen der Schweizer Alpen. — Schweiz. Min. Petz. Mitt., 1961, Bd 44, H. 2, S. 335—369.

168. *Bando Y., Ito S., Tomozawa M.* Direct observation on crack tip geometry of  $\text{SiO}_2$  glass by high resolution electron microscopy. — J. Amer. Ceram. Soc., 1984, vol. 63, N 3, p. C36—C37.
169. *Barrer R. M.* Mechanism of activated diffusion through silica glass. — J. Chem. Soc., 1934, vol. 136, N 4, p. 378—386.
170. *Bast J. de, Gilard P.* Rhéologie du verre sous contrainte dans l'intervalle de transformation. — Compt. rend. Rech. publ. par l'Just. pour l'encouragement de la recherche sci. dans l'industrie et agriculture, 1965, N 32, p. 1—298.
171. *Bell R. I., Deen P.* The structure of vitreous silica: validity of the random network theory. — Phil. Mag., 1972, vol. 25, N 6, p. 1381—1398.
172. *Bell T., Hetherington G., Jack K.* Water in vitreous silica. — Phys. Chem. Glasses, 1962, vol. 3, N 5, p. 141—146.
173. *Bihunlak P., Calabrese A., Erwin E. M.* Effect of trace impurity levels on the viscosity of vitreous silica. — J. Amer. Ceram. Soc., 1983, vol. 66, N 8, p. C134—C135.
174. *Birch F., Dow R. B.* Compressibility of rocks and glasses at high temperatures and pressures: seismological application. — Geol. Soc. Amer. Bull., 1936, vol. 47, N 8, p. 1235—1255.
175. *Blumberg A. A.* Differential thermal analysis and heterogeneous kinetics: the reaction of vitreous silica with hydrofluoric acid. — J. Phys. Chem., 1959, vol. 63, N 7, p. 1129—1132.
176. *Boganov A. G., Rudenko V. S., Cheremisin I. I.* Melting of cristobalite and quartz; problems of nonstoichiometry of fused silica. — In: Tenth Intern. Congr. on glass. Kyoto, 1974, N 13, p. 66—73.
177. *Born H. H., Prigogine M.* The rate equation for the dissolution of silica in hydro-chloric-hydrofluoric acid mixtures. — J. chim. phys., 1979, t. 76, N 6, p. 538—544.
178. *Brebec G., Seguin R., Sella C et al.* Diffusion du silicium dans la silice amorphe. — Acta Metal., 1980, vol. 28, N 3, p. 327—333.
179. *Bridgman P. W.* The compression of 39 substances to 100 000 kg/cm<sup>2</sup>. — Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 1948, vol. 76, N 3, p. 55—70.
180. *Bridgman P. W.* Rough compressions of 177 substances to 40 000 kg/cm<sup>2</sup>. — Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 1948, vol. 76, N 3, p. 71—87.
181. *Bridgman P. W., Simon I.* Effect of very high pressures on glass. — J. Appl. Phys., 1953, vol. 24, N 4, p. 405—413.
182. *Brower L., Edwards R.* Stability of  $\text{SiO}$  solid and gas. — J. Phys. Chem., 1954, vol. 58, N 4, p. 351—358.
183. *Brown S. D., Kistler S. S.* Devitrification of high- $\text{SiO}_2$  glasses of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ . — J. Amer. Ceram. Soc., 1959, vol. 42, N 6, p. 263—270.
184. *Brückner R.* Charakteristische physikalische Eigenschaften der oxydischen Hauptglasbildner und ihre Beziehung zur Struktur der Gläser. — Glas-techn. Ber., 1964, Bd 37, H. 9, S. 413—425; H. 10, S. 459—475; H. 11, S. 500—505; H. 12, S. 536—548.
185. *Brückner R.* Properties and structure of vitreous silica. — J. Non-Cryst. Solids, 1970—1971, vol. 5, N 2, p. 123—175; N 3, p. 177—216.
186. *Brunner G., Wondratschek H., Laver F.* Ultrarotuntersuchungen über den Einbau von H in natürlichen Quarz. — Ztschr. electrochem. Ber. der Bunsenges. für phys. Chemie, 1961, Bd 65, H. 9, S. 735—750.
187. *Campbell D. E., Yao Sin Su, Williams J. P.* Determination and effects of trace elements in high purity vitreous silica. — Phys. Chem. Glasses, 1976, vol. 17, N 4, p. 108—113.
188. *Christiansen E. B., Kistler S. S., Gogarty W. B.* Irreversible compressibility of silica glass as means of determining distribution of force in high-pressure cells. — J. Amer. Ceram. Soc., 1962, vol. 45, N 4, p. 172—177.
189. *Cohen A.* Neutron specific colour centres in fused silica and impurity band of identical wavelength. — Phys. Rev., 1957, vol. 105, N 4, p. 1151—1155.
190. *Cohen A. I.* The role of germanium impurity in the defect structure of si-

- lica. — *Glastechn. Ber. Sonderband V. Internat. Glas Kongr.*, 1959, Bd 32K, H. 6, S. 53—59.
191. *Cohen H. M., Roy R.* Densification of glass at very high pressures. — *Phys. Chem. Glasses*, 1965, vol. 6, N 5, p. 149—161.
192. *Cohen S.* La thermoluminescence des verres de silice. — *Bull. Soc. Franc. ceram.*, 1956, N 56, p. 29—31.
193. *Da Silva J. R., Pinatti D. G., Anderson C. F., Rudee M. L.* A refinement of the structure of vitreous silica. — *Phil. Mag.*, 1975, vol. 31, N 3, p. 713—717.
194. *Dellin T. A., Tichener D. A., Barsis E. H.* Volume, index of refraction and stress changes in electron-irradiated vitreous silica. — *J. Appl. Phys.*, 1977, vol. 48, N 3, p. 1431—1438.
195. *Di Marcello F. V., Hart A. C., Williams J. C., Kurkjian C. R.* High strength furnace-drawn optical fibers. — In: *Fiber optics*. New York, 1979, p. 125—133.
196. *Doi K.* Structure changes in amorphous silica by neutron irradiation. — *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, vol. 51, N 3, p. 367—380.
197. *Doremus R. H.* Electrical conductivity and electrolysis of alkali ions in silica glass. — *Phys. Chem. Glasses*, 1969, vol. 10, N 1, p. 28—33.
198. *Douglas R. W., El-Shamy T. M.* Reactions of glasses with aqueous solutions. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1967, vol. 50, N 1, p. 1—8.
199. *Douglas R. W., Isard J. O.* Density changes in fused silica. — *J. Soc. Glass Technol.*, 1951, vol. 35, N 165, p. 206—225.
200. *Dumbaugh W. H., Schultz P.* Vitreous silica. — In: *Encyclopedia of chemical technology*. 2 ed. New York, 1969, vol. 18, p. 73—102.
201. *Dunn T., Hetherington G., Jack R. H.* The high temperature electrolysis of vitreous silica. — *Phys. Chem. Glasses*, 1965, vol. 6, N 1, p. 16—25.
202. *Edwards O.* Optical transmittans of fused silica at elevated temperatures. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1966, vol. 56, N 10, p. 1314—1319.
203. *Evans D. L., King S. V.* Random network model of vitreous silica. — *Nature*, 1966, vol. 212, N 5068, p. 1353—1354.
204. *Ewles J., Jonell E. F.* Luminescence effects associated with the production of silicon monoxide and with oxygen deficit in silica. — *Trans. Farad. Soc.*, 1951, vol. 47, N 346, p. 1060—1063.
205. *Faile S. P., Roy D. M.* Mechanism of color center destruction in hydrogen impregnated radiation resistant glasses. — *Mat. Res. Bull.*, 1970, vol. 5, N 6, p. 385—390.
206. *Fine M. E., Van Duyne H., Kenney N. T.* Low-temperature internal friction and elasticity effects in vitreous silica. — *J. Appl. Phys.*, 1954, vol. 25, N 3, p. 402—405.
207. *Fontanella J., Johnston R. L., Sigel G. H., Andeen C.* The dielectric properties of as-received and gamma irradiated fused silica. — *J. Non-Cryst. Solids*, 1979, vol. 31, N 3, p. 401—414.
208. *Fraser D. B.* Factors influencing the acoustic properties of vitreous silica. — *J. Appl. Phys.*, 1968, vol. 39, N 13, p. 5868—5878.
209. *Fraser D. B.* Acoustic loss of vitreous silica at elevated temperatures. — *J. Appl. Phys.*, 1970, vol. 41, N 1, p. 6—11.
210. *Friebele E. J., Griscom D. L., Stapelbrock M.* Fundamental defect centers in glass of the peroxy radical in irradiated high-purity fused silica. — *Phys. Rev. Lett.*, 1979, vol. 42, N 20, p. 1346—1349.
211. *Frischat G. H.* Ionic diffusion in oxide glasses. Aedermannsdorf (Switzerland), 1975. 181 p.
212. *Galeener F. L.* Planar rings in vitreous silica. — *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, vol. 49, p. 53—62.
213. *Garino-Canina V.* Sur la nature des centres d'absorption de la silice vitreuse. — *Compt. rend. Acad. sci. Paris*, 1955, t. 240, N 18, p. 1765—1767.
214. *Garino-Canina V.* La bond d'absorption a 2400 Å de la silice vitreuse: impurite germanium et perte d'oxygene. — *Compt. rend. Acad. sci. Paris*, 1956, t. 242, N 16, p. 1982—1984.
215. *Garino-Canina V.* Contribution a la connaissance du verre de silice danes

- le domaine ultraviolet. — Verres et refr., 1956, t. 10, N 2, p. 63—82; N 3, p. 151—158.
216. *Garino-Canina V.* Oxyde de germanium vitreux; silice vitreuse. — Verres et refr., 1958, t. 12, N 6, p. 313—323.
  217. *Garino-Canina V., Priqueler M.* Diffusion of protons in  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  glass in an electrical field. — Phys. Chem. Glasses, 1962, vol. 3, N 2, p. 43—45.
  218. *Gaskell P. H.* Thermal properties of silica. — Transact. Farad. Soc., 1966, vol. 62, N 522, pt 6, p. 1493—1510.
  219. *Gaskell P. H., Tarrant J. D.* Refinement of random network model for vitreous silicon dioxide. — Phil. Mag., 1980, vol. 42, N 2, pt 2, p. 262—286.
  220. *Geissberger A. E., Galeener F. L.* Raman studies of vitreous  $\text{SiO}_2$  versus fictive temperature. — Phys. Rev. B, 1983, vol. 28, N 6, p. 3266—3271.
  221. *Glass: science and technology* / Ed. D. Uhlmann, N. Kreidl. New York, 1985. Vol. 4. 420 p.
  222. *Gokularathnan C. V., Could R. W., Hench D.* Effect of «water» on structure of vitreous silica. — Phys. Chem. Glasses, 1975, vol. 16, N 1, p. 13—16.
  223. *Görlich E.* The structure of  $\text{SiO}_2$ —current views. — Ceram. Intern., 1982, vol. 8, N 1, p. 3—16.
  224. *Greaves G. N.* Intrinsic and modified defect states in silica. — J. Non-Cryst. Solids, 1979, vol. 32, p. 295—311.
  225. *Griscom D. L.* The electronic structure of  $\text{SiO}_2$ : a review of recent spectroscopic and theoretical advances. — J. Non-Cryst. Solids, 1977, vol. 24, N 2, p. 155—234.
  226. *Griscom D. L.* Defects and impurities in  $\alpha$ -quartz and fused silica. — In: The physics of  $\text{SiO}_2$  and its interface: Proc. Intern. Conf., 1978, N 4, p. 232—252.
  227. *Griscom D. L., Sigel G. H., Friebele E.* Defect centers in pure fused silica. — Proc. XI Intern. Congr. on glass, Prague, 1977, vol. 1, p. 3—11.
  228. *Grunthaner F., Grunthaner P., Vasquer R. et al.* High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy as probe of local atomic structure: application to amorphous  $\text{SiO}_2$  and the Si— $\text{SiO}_2$  interface. — Phys. Rev. Lett., 1979, vol. 43, N 22, p. 1683—1686.
  229. *Hanlein W., Schmelzen W.* Verarbeiten von Quarzglas und ähnlichen hochschmelzenden Gläsern. — Glastechn. Ber., 1940, Bd 13, H. 11, S. 308—314.
  230. *Hartwig C. M.* Raman scattering from hydrogen and deuterium dissolved in silica as function of pressure. — J. Appl. Phys., vol. 47, N 3, p. 956—959.
  231. *Helberger H.* Das elektrische Schmelzen von Quarz nach dem Vacuum-Kompressionsverfahren. — Ztschr. techn. Phys., 1924, H. 10, S. 476—481.
  232. *Hetherington G., Jack K. H.* Water in vitreous silica. — Phys. Chem. Glasses, 1962, vol. 3, N 4, p. 129—140.
  233. *Hetherington G., Jack K. H.* The oxidation of vitreous silica. — Phys. Chem. Glasses, 1964, vol. 5, N 5, p. 147—149.
  234. *Hetherington G., Jack K. H., Kennedy J. C.* The viscosity of vitreous silica. — Phys. Chem. Glasses, 1964, vol. 5, N 5, p. 130—136.
  235. *Hetherington G., Jack K. H., Ramsay M. W.* The high-temperature electrolysis of vitreous silica. — Phys. Chem. Glasses, 1965, vol. 6, N 1, p. 6—15.
  236. *Hlaváč J., Tin Kun Šen.* Viskozita křemenného skla v transformační oblasti. — Silikáty, 1968, r. 12, c. 3, s. 213—219.
  237. *Hlaváč J., Vašková L.* Krystalisace redukovaného křemenného skla v oxidační atmosféře. — Silikáty, 1965, r. 9, c. 3, s. 237—242.
  238. *Hofmaier G., Urbain G.* The viscosity of pure silica. — Sci. Ceram., 1968, vol. 4, N 1, p. 25—32.
  239. *Hsieh S. Y., Montrose C. J., Macedo P. B.* The annealing dynamics of fused silica. — J. Non-Cryst. Solids, 1971, vol. 6, N 1, p. 37—48.
  240. *Hübner K.* Chemical bond and related properties of  $\text{SiO}_2$ . — Phys. Stat. Sol. (a), 1977, vol. 40, p. 433—440, 487—495.

241. *Isard J., Douglas R. W.* The relaxation of stress in fused silica. — J. Soc. Glass. Technol., 1955, vol. 39, N 187, p. 61—98.
242. *Johnson W., Andrews K. W.* An X-ray study of the inversion and thermal expansion of cristobalite. — Transact. Brit. Ceram. Soc., 1956, vol. 55, N 4, p. 227—236.
243. *Jorgensen P. J., Norton F. J.* Proton transport during hydrogen permeation in vitreous silica. — Phys. Chem. Glasses, 1969, vol. 10, N 1, p. 23—27.
244. *Judge J. C.* Dissolution of  $\text{SiO}_2$  in acidic fluoride solution. — J. Electrochem. Soc., 1971, vol. 118, N 11, p. 1772—1775.
245. *Justice B.* Precision measurements of the dimensional stability of four mirror materials. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1975, vol. 79A, N 4, p. 545—550.
246. *Kaiser P.* Drawing induced coloration in vitreous silica fibers. — J. Opt. Soc. Amer., 1974, vol. 64, N 4, p. 475—481.
247. *Kalish D., Tariyal B. K.* Static and dynamic fatigue of a polymer-coated fused silica optical fiber. — J. Amer. Ceram. Soc., 1978, vol. 61, N 11—12, p. 518—523.
248. *Kats A., Haven Y., Stevels J. M.* Hydroxyl groups in  $\alpha$ -quartz. — Phys. Chem. Glasses, 1962, vol. 3, N 3, p. 69—75.
249. *Kelley K. K.* Contributions to the data on theoretical metallurgy. — U. S. Bur. Mines Bull., 1960, vol. 584, p. 1—160.
250. *Kingery W. D.* Surface tension of some liquid oxides and their temperature coefficients. — J. Amer. Ceram. Soc., 1959, vol. 42, N 1, p. 6—10.
251. *Kishii T.* Stress build-up in quartz glass caused by ultra-violet irradiation. — J. Ceram. Soc. Japan, 1978, vol. 86, N 4, p. 193—194.
252. *Kobayashi H.* Anharmonicity and elastic hysteresis of fused  $\text{SiO}_2$  fibers. — J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, N 9, p. 4776—4778.
253. *Konnert J. H., D'Antonio P., Karle J.* Comparison of radial distribution function for silica glass with those for various bonding topologies: use of correlation function. — J. Non-Cryst. Solids, 1982, vol. 53, N 1—2, p. 135—141.
254. *Krause J. T.* Variables affecting the acoustic loss and velocity of vitreous silica from 4 to 300 K. — J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, N 8, p. 3035—3037.
255. *Kurkjian C. R.* Relaxation of torsional stress in the transformation range of soda—lime—silica glass. — Phys. Chem. Glasses, 1963, vol. 4, N 4, p. 128—136.
256. *Kurkjian C. R.* Statistics of the tensile strength of glass fibers for optical communications. — Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Nat. Reihe, 1979, Bd 28, H. 2/3, S. 379—387.
257. *Kurkjian C. R., Pack V. C.* Single-valued strength of «perfect» silica fibers. — Appl. Phys. Lett., 1983, vol. 42, N 3, p. 251—253.
258. *Lee M. T.* Reaction of high-silica fibers with hydrofluoric acid. — J. Amer. Ceram. Soc., 1984, vol. 67, N 2, p. C20—C21.
259. *Lell E.* Synthesised impurity centers in fused silica. — J. Amer. Ceram. Soc., 1960, vol. 43, N 8, p. 422—426.
260. *Lell E.* Radiation effects in doped fused silica. — Phys. Chem. Glasses, 1962, vol. 3, N 3, p. 84—94.
261. *Lell E., Kreidl N. I., Hensler J. R.* Radiation effects in quartz, silica and glasses. — Progress in Ceram. Sci., 1966, vol. 4, p. 1—93.
262. *Levien L., Prewitt C., Weidner D.* Structure and elastic properties of quartz at pressure. — Amer. Mineral., 1980, vol. 65, N 9—10, p. 920—930.
263. *Low expansion materials:* Bulletin of Corning Glass Works. Corning, 1969. 12 p.
264. *Lucovsky G.* Spectroscopic evidence for valence-alternation pair defect states in vitreous  $\text{SiO}_2$ . — Phil. Mag. B, 1979, vol. 39, N 6, p. 513—530.
265. *Mackenzie J. D.* Fusion of quartz and cristobalite. — J. Amer. Ceram. Soc., 1960, vol. 43, N 12, p. 615—620.
266. *Mackenzie J. D.* High-pressure effects on oxide glasses. — J. Amer. Ceram. Soc., 1963, vol. 46, N 10, p. 461—476; 1964, vol. 47, N 2, p. 76—80.



267. *Mahle S. H., McCammon R. D.* The dielectric loss of fused silica at low temperatures. — *Phys. Chem. Glasses*, 1969, vol. 10, N 6, p. 222—225.
268. *Mazurin O. V., Leko V. K., Komarova L. A.* Crystallization of silica and titanium oxide-silica Corning glasses (codes 7940 and 7971). — *J. Non-Cryst. Solids*, 1975, vol. 18, N 1, p. 1—10.
269. *Mecholsky J. J., Freiman S. W., Morey S. M.* Fracture surface analysis of optical fibers. — In: *Fiber optics*. New York, 1979, p. 187—208.
270. *Michalske T. A., Freiman S. W.* A molecular mechanism for stress corrosion in vitreous silica. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1983, vol. 66, N 4, p. 284—288.
271. *Mikkelsen J. C., Galeener F. L.* Thermal equilibration of Raman active defects in vitreous silica. — *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, vol. 37, N 1, p. 71—84.
272. *Mitra S. K.* Molecular dynamics simulation of silicon dioxide glass. — *Phil. Mag. B*, 1982, vol. 45, N 5, p. 529—548.
273. *Mitsunaga Y., Katsuama Y., Kobayashi H., Ishida Y.* Failure prediction for long length optical fiber based on proof testing. — *J. Appl. Phys.*, 1982, vol. 53, N 7, p. 4847—4853.
274. *Mosesman M. A., Pitzer K. S.* Thermodynamic properties of the crystalline form of silica. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, vol. 63, N 9, p. 2348—2356.
275. *Mozzi R. L., Warren B. E.* The structure of vitreous silica. — *J. Appl. Cryst.*, 1969, vol. 2, N 4, p. 164—172.
276. *Narayanaswamy O. S.* Model of structural relaxation in glass. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1971, vol. 53, N 10, p. 491—498.
277. *Nassan K., Shiever J.* Plasma torch preparation of high purity, low OH-content fused silica. — *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1975, vol. 54, N 14, p. 1004—1009, 1011.
278. *Nogami M., Tomozawa M.* Effect of stress on water diffusion in silica glass. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1984, vol. 67, N 2, p. 151—154.
279. *Norton F. J.* Helium diffusion through glass. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1953, vol. 36, N 36, p. 90—96.
280. *Oishi J., Kimura T.* Thermal expansion of fused quartz. — *Metrologia*, 1969, vol. 5, N 2, p. 50—55.
281. *Oka Y., Tomozawa M.* Effect of alkaline earth ion as an inhibitor to alkaline attack on silica glass. — *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, vol. 42, N 1—3, p. 535—544.
282. *O'Reilly E. P., Robertson J.* Theory of defects in vitreous silicon dioxide. — *Phys. Rev. B*, 1983, vol. 27, N 6, p. 3780—3795.
283. *Owen A. E., Douglas R. W.* The electrical properties of vitreous silica. — *J. Soc. Glass Technol.*, 1959, vol. 43, N 211, p. 159—178.
284. *Paek U. C., Kurkjian C. R., Spainhour C. D., Schroeder C. M.* Tensile strength of 50-m-long silica fibers drawn with a laser galvanometer scanning system. — *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1980, vol. 59, N 6, p. 630—634.
285. *Papanikolaou E., Wachters A. J.* A theory of bubble growth at chemical equilibrium with application to the hydrogen reboil in fused silica. — *Philips J. Res.*, 1980, vol. 35, R. 1010, p. 59—93.
286. *Pinnaw D. A., Robertson G. D., Wysocki J. A.* Reduction of static fatigue of silica fibers by hermetic jacketing. — *Appl. Phys. Lett.*, 1979, vol. 34, N 1, p. 17—19.
287. *Primak W.* The compacted states of vitreous silica. Studies in radiation effects in solids. New York, 1975. Vol. 4, 184 p.
288. *Primak W.* Stress relaxation in vitreous silica on irradiation. — *J. Appl. Phys.*, 1982, vol. 53, N 11 (1), p. 7331—7342.
289. *Proctor B. A., Whitney I., Johnson J. W.* Strength of fused silica. — *Proc. Roy. Soc. London, ser A*, 1967, vol. 297, N 1451, p. 534—557.
290. *Prod'homme L.* Certains aspects de l'évolution thermique et de la stabilisation des propriétés du verre. — *Rev. opt.*, 1957, t. 36, N 7, p. 309—342.
291. *Rau H.* L'homogénéité du verre de silice. — *Verres et refr.*, 1963, t. 17, N 2, p. 61—74.

292. *Rekhson S. M., Mazurin O. V.* Stress and structural relaxation in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  glass. — J. Amer. Ceram. Soc., 1974, vol. 57, N 7, p. 327—328.
293. *Revesz A. G.* The defect structure of vitreous  $\text{SiO}_2$  film on silicon. 1. Structure of vitreous  $\text{SiO}_2$  and nature of the Si—O bond. — Phys. Stat. Sol. (a), 1980, vol. 57, p. 235—243.
294. *Revesz A. G.* The defect structure of vitreous  $\text{SiO}_2$  film on silicon. 2. Channel and network defects in vitreous  $\text{SiO}_2$ . — Phys. Stat. Sol. (a), 1980, vol. 57, p. 657—666.
295. *Revesz A. G., Schaeffer H. A.* The mechanism of oxygen diffusion in vitreous  $\text{SiO}_2$ . — J. Electrochem. Soc., 1982, vol. 129, N 2, p. 357—361.
296. *Revesz A. G., Walrafen G. E.* Structural interpretations for some Raman lines from vitreous silica. — J. Non-Cryst. Solids, 1983, vol. 54, N 3, p. 323—333.
297. *Roberts G. P., Roberts J. P.* An oxygen tracer investigation of the diffusion of «water» in silica glass. — Phys. Chem. Glasses, 1966, vol. 7, N 3, p. 82—89.
298. *Robertson J.* Atomic defect in glass. — Phys. Chem. Glasses, 1982, vol. 23, N 1, p. 1—17.
299. *Roy R., Cohen H. M.* Effects of high pressure on glass — a possible piezometer for 100-kilobar regain. — Nature, 1961, vol. 190, N 4778, p. 789—799.
300. *Saito N., Motoyama K.* Evolution of gas from fused silica. — J. Vacuum Soc. Japan, 1964, vol. 7, N 10, p. 350—356.
301. *Sakaguchi S., Nakahara M., Tajima Y.* Drawing of high-strength long-length optical fiber. — J. Non-Cryst. Solids, 1984, vol. 64, N 1—2, p. 173—183.
302. *Schaeffer H. A., Mecha J., Steinmann J.* Mobility of sodium ions in silica glass of different OH content. — J. Amer. Ceram. Soc., 1979, vol. 62, N 7—8, p. 343—346.
303. *Scherer G., Vergano P. J., Uhlmann D. R.* A study of quartz melting. — Phys. Chem. Glasses, 1970, vol. 11, N 3, p. 53—57.
304. *Schick H. L.* A thermodynamic analysis of the high-temperature vaporization properties of silica. — Chem. Rev., 1960, vol. 60, N 4, p. 331—362.
305. *Schultz P. C.* Optical absorption of the transition elements in vitreous silica. — J. Amer. Ceram. Soc., 1974, vol. 57, N 7, p. 309—312.
306. *Schultz P. C.* Ultraviolet absorption on titanium and germanium in fused silica. — Proc. XI Intern. Congr. on glass. Prague, 1977, vol. 3, p. 155—164.
307. *Schultz P. C., Smyth H. T.* Ultra-low-expansion glasses and their structure in the  $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$  system. — In: Amorphous materials. London, 1972, p. 453—461.
308. *Seifert F. A., Mysen B. O., Virgo D.* Raman study of densified vitreous silica. — Phys. Chem. Glasses, 1983, vol. 24, N 6, p. 141—145.
309. *Seward T. P., Uhlmann D. R.* On the existence of submicrostructure in fused silica. — In: Amorphous materials. London, 1972, p. 327—335.
310. *Shackelford J. F.* A gas probe analysis of structure in bulk and surface layers of vitreous silica. — J. Non-Cryst. Solids, 1982, vol. 49, p. 299—307.
311. *Shackelford J. F., Masaryk J. S., Fulrath R. M.* Water content, fictive temperature and density relations for fused silica. — J. Amer. Ceram. Soc., 1970, vol. 53, N 7, p. 417.
312. *Shelby J. E.* Helium migration in natural and synthetic vitreous silica. — J. Amer. Ceram. Soc., 1972, vol. 55, N 2, p. 61—69.
313. *Shelby J. E.* Radiation effects in hydrogen-impregnated vitreous silica. — J. Appl. Phys., 1979, vol. 50, N 5, p. 3702—3706.
314. *Shelby J. E.* Reaction of hydrogen with hydroxyl-free vitreous silica. — J. Appl. Phys., 1980, vol. 51, N 5, p. 2589—2593.
315. *Shelby J. E., Vitko J., Benner R. E.* Quantitative determination of the hydroxyl content of vitreous silica. — J. Amer. Ceram. Soc., 1982, vol. 65, N 4, p. 59—60.

316. *Sieder N.* Chemische Eigenschaften von Quarzglas und Quarzglas. — Silikattechnik, 1964, B 15, H. 6, S. 180—182.
317. *Smith H., Douglas M.* Estimates of the melting rate of quartz. — Glass Technol., 1982, vol. 23, N 6, p. 277—281.
318. *Snow E. H., Gibbs P.* Dielectric loss due to impurity cation migration in  $\alpha$ -quartz. — J. Appl. Phys., 1964, vol. 35, N 8, p. 2368—2374.
319. *Sosman R. B.* The properties of silica. New York, 1927. 856 p.
320. *Srivastava K. P., Roberts G. J.* The effect of thermal history on the diffusion of helium and neon through vitreous silica. — Phys. Chem. Glasses, 1970, vol. 11, N 2, p. 21—24.
321. *Stapelbrock M., Griscom D. L., Freibele E. J., Sigel G. H.* Oxygen-associated trapped-hole centers in high-purity fused silica. — J. Non-Cryst. Solids, 1979, vol. 32, N 1—3, p. 313—326.
322. *Steen G. H. van der, Boon H. van der.* Raman spectroscopic study of hydrogen-containing vitreous silica. — J. Non-Cryst. Solids, 1977, vol. 23, N 2, p. 279—286.
323. *Steen G. H. van der, Papanikolau E.* Introduction and removal of hydroxyl groups in vitreous silica. 1. Influence of the melting conditions on the hydroxyl in vitreous silica. — Philips Res. Rep., 1975, vol. 30, N 916, p. 103—119.
324. *Steen G. H. van der, Papanikolau E.* Introduction and removal of hydroxyl groups in vitreous silica. 2. Chemical and physical solubility of hydrogen in vitreous silica. — Philips Res. Rep., 1975, vol. 30, N 920, p. 192—205.
325. *Stephenson G., Jack K., Moulson A. J., Roberts J. P.* Water in silica glass. — Transact. Brit. Ceram. Soc., 1960, vol. 59, N 9, p. 397—399.
326. *Takagasu G., Teitch H., Naohiro S.* Elastic moduli, hardness and thermal expansivity of densified fused silica. — Zairyo, 1983, vol. 32, N 362, p. 1264—1268.
327. *Tashiro M., Sakka S., Yamamoto T.* Change in refractive indices of glasses under high pressure. — J. Ceram. Assoc. Japan, 1964, vol. 72, N 6 (823), p. 98—103.
328. *Tiller W. A., Jackson K. A., Rutter J. W., Chalmers B.* The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. — Acta Metallurg., 1953, vol. 1, N 7, p. 428—437.
329. *Tool A. Q.* Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. — J. Amer. Ceram. Soc., 1946, vol. 29, N 9, p. 240—253.
330. *Tso S. T., Pask J. A.* Reaction of fused silica with hydrofluoric acid. — J. Amer. Ceram. Soc., 1982, vol. 65, N 7, p. 360—362.
331. *Uhlmann D. R.* Crystal growth in glass-forming systems — a review. — In: Advances in nucleation and crystallization in glasses. Columbus, 1972, p. 91—115.
332. *Urbain G., Auvray P.* Mesure de la viscosité d'un verre de silice par une méthode d'écrasement. — Compt. rend. Acad. Sci. Paris, 1969, t. 286, N 1, p. 8—11.
333. *Vašková L., Hlaváč J.* Krystalizace křemenného skla. — Silikáty, 1969, r. 13, c. 3, s. 211—218.
334. *Veltri R. D.* The electrical resistivity of solid and molten fused silica in the temperature range 1000—2480 °C. — Phys. Chem. Glasses, 1963, vol. 4, N 6, p. 221—228.
335. *Vukcević M. R.* A new interpretation of the anomalous properties of vitreous silica. — J. Non-Cryst. Solids, 1972, vol. 11, N 1, p. 25—62.
336. *Wagstaff F. E.* Crystallization kinetics of internally nucleated vitreous silica. — J. Amer. Ceram. Soc., 1968, vol. 51, N 8, p. 449—452.
337. *Wagstaff F. E., Brown S. D., Cutler I. B.* The influence of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> atmospheres on the crystallization of vitreous silica. — Phys. Chem. Glasses, 1964, vol. 5, N 3, p. 76—81.
338. *Wagstaff F. E., Richards K. J.* Preparation and crystallization behavior of oxygen-deficient vitreous silica. — J. Amer. Ceram. Soc., 1965, vol. 48, N 7, p. 382—383.
339. *Wagstaff F. E., Richards K. J.* Kinetics of crystallization of stoichiometric

- SiO<sub>2</sub> glass in H<sub>2</sub>O atmospheres. — J. Amer. Ceram. Soc., 1966, vol. 49, N 3, p. 118—121.
340. *Walker R. W.* The anomalous inversion in cristobalite. — In: Kinetics of high-temperature processes. (Conference, Dedham, Mass., 1958). Cambridge, Mass., 1959, p. 228—238.
341. *Waxler R. M., Cleek G. W.* Refractive indices of fused silica at low temperatures. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1971, vol. 75A, N 4, p. 279—281.
342. *Waxler R. M., Cleek G. W.* The effect of temperature and pressure on the refractive index of some oxide glasses. — J. Res. Nat. Bur. Stand., 1973, vol. 77A, N 6, p. 755—763.
343. *Weibull W.* A statistical distribution function of wide applicability. — J. Appl. Mech., 1951, vol. 18, N 9, p. 293—297.
344. *Weinberg M. C.* Thermophoretic deposition of particles in laminar flow in concentric annulus. — J. Amer. Ceram. Soc., 1983, vol. 66, N 6, p. 439—443.
345. *Westbrook J. H.* Hardness-temperature characteristics of some simple glasses. — Phys. Chem. Glasses, 1960, vol. 1, N 1, p. 32—36.
346. *White G. K.* Thermal expansion of vitreous silica at low temperatures. — Phys. Rev. Lett., 1975, vol. 34, N 4, p. 204—205.
347. *Wiederhorn S. M.* Crack growth as an interpretation of static fatigue. — J. Non-Cryst. Solids, 1975, vol. 19, N 1, p. 169—181.
348. *Woodcock L. V.* Molecular dynamics calculations on molten ionic salts. — In: Advances in molten salts chemistry. New York, 1975, vol. 3, p. 1—75.
349. *Wray J. H., Neu J. T.* Refractive index of several glasses as a function of wavelength and temperature. — J. Opt. Soc. Amer., 1969, vol. 59, N 6, p. 774—776.
350. *Wysocki J. A.* Static fatigue of silica in hermetic environments. — J. Amer. Ceram. Soc., 1983, vol. 66, N 3, p. C38—C39.
351. *Yovanovitch J.* Sur la viscosité du verre du silice. — Compt. rend. Acad. sci. Paris, 1961, t. 253, N 5, p. 853—855.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<b>Введение</b> . . . . .	3
<b>1. Краткие сведения о технологии</b> . . . . .	5
1.1. Сырьевые материалы . . . . .	5
1.1.1. Кварц . . . . .	5
1.1.2. Кристобалит . . . . .	8
1.1.3. Летучие соединения кремния . . . . .	9
1.2. Способы получения кварцевого стекла . . . . .	9
1.2.1. Общие положения . . . . .	9
1.2.2. Электротермический способ . . . . .	10
1.2.3. Газопламенный способ . . . . .	11
1.2.4. Синтез из газовой фазы . . . . .	12
<b>2. Физико-химические процессы, происходящие при наплавлении и тепловой обработке</b> . . . . .	15
2.1. Вводные замечания . . . . .	15
2.2. Летучесть кремнезема при высоких температурах . . . . .	16
2.3. Взаимодействие кремнезема с графитом . . . . .	18
2.4. Взаимодействие кремнезема с молибденом и вольфрамом . . . . .	20
2.5. Взаимодействие кремнезема с водородом . . . . .	21
2.6. Влияние условий плавки и тепловой обработки на содержание примесей и дефектов и их структурное состояние в стеклообразном кремнеземе . . . . .	21
2.7. Общие закономерности структурной релаксации в стеклах . . . . .	28
<b>3. Структура стеклообразного кремнезема</b> . . . . .	32
3.1. Структура идеализированной сетки стеклообразного кремнезема . . . . .	32
3.2. Дефекты сетки стеклообразного $\text{SiO}_2$ . . . . .	41
<b>4. Свойства кварцевых стекол</b> . . . . .	44
4.1. Плотность и тепловое расширение . . . . .	44
4.1.1. Плотность . . . . .	44
4.1.2. Влияние на плотность температуры (тепловое расширение) и тепловой истории . . . . .	45
4.1.3. Влияние давления . . . . .	49
4.2. Показатель преломления . . . . .	52
4.3. Деформационные свойства (упругость, механическая релаксация и вязкость) . . . . .	55
4.3.1. Основные определения и уравнения . . . . .	55
4.3.2. Вязкость . . . . .	59

4.3.3. Изменение вязкости стекол в процессе структурной релаксации . . . . .	71
4.3.4. Замедленно-упругая деформация . . . . .	75
4.3.5. Релаксация напряжения . . . . .	76
4.3.6. Упругость и внутреннее трение . . . . .	78
4.4. Микротвердость . . . . .	81
4.5. Прочность . . . . .	81
4.6. Термостойкость . . . . .	91
4.7. Поверхностное натяжение . . . . .	91
4.8. Газопроницаемость . . . . .	92
4.9. Теплофизические свойства . . . . .	94
4.9.1. Теплоемкость . . . . .	94
4.9.2. Теплопроводность . . . . .	95
4.9.3. Температуропроводность . . . . .	97
4.10. Химическая устойчивость . . . . .	97
4.11. Диффузия ионов . . . . .	100
4.12. Электрические свойства стекол . . . . .	102
4.12.1. Общие положения . . . . .	102
4.12.2. Электропроводность . . . . .	103
4.12.3. Диэлектрическая проницаемость . . . . .	105
4.12.4. Диэлектрические потери . . . . .	105
4.12.5. Высокотемпературный электролиз . . . . .	106
4.13. Спектральные свойства . . . . .	107
4.13.1. Поглощение света . . . . .	107
4.13.1.1. Общие положения . . . . .	107
4.13.1.2. Обзор экспериментальных данных . . . . .	110
4.13.1.3. Влияние тепловой обработки на спектральное поглощение . . . . .	116
4.13.2. Люминесценция . . . . .	122
4.14. Кристаллизация . . . . .	124
4.14.1. Общие положения . . . . .	124
4.14.2. Методы исследования . . . . .	126
4.14.3. Собственная кристаллизация кварцевых стекол . . . . .	128
4.14.4. Кристаллизация в условиях загрязненной поверхности . . . . .	138
5. Действие излучения на кварцевое стекло . . . . .	141
5.1. Изменения физико-химических свойств . . . . .	141
5.2. Влияние облучения на оптические свойства . . . . .	143
З а к л ю ч е н и е . . . . .	147
Л и т е р а т у р а . . . . .	148

**Виктор Константинович Лeko,  
Олег Всеволодович Мазурин**  
**СВОЙСТВА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА**

*Утверждено к печати  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институтом химии силикатов им. И. В. Гребенщикова АН СССР*

Редактор издательства *А. Л. Иванова*  
Художник *Е. В. Кудина*  
Технический редактор *Н. А. Кругликова*  
Корректоры *О. В. Олендская и Г. И. Суворова*

ИБ № 21171

Сдано в набор 15.02.85. Подписано к печати 06.06.85. М-25033.  
Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага книжно-журнальная. Гарнитура обыкновенная. Печать высокая. Усл. печ. л. 10.5. Усл. кр.-отт. 10.75.  
Уч.-изд. л. 11.27. Тираж 2500. Тип. зак. № 143. Цена 1 р. 10 к.

Ордена Трудового Красного Знамени  
издательство «Наука», Ленинградское отделение  
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская лин., 1

Ордена Трудового Красного Знамени  
Первая типография издательства «Наука»  
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12

**КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»  
МОЖНО ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ЗАКАЗАТЬ  
В МАГАЗИНАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ КОНТОРЫ «АКАДЕМКНИГА»,  
В МЕСТНЫХ МАГАЗИНАХ КНИГОТОРГОВ  
ИЛИ ПОТРЕБИТЕЛЬСКОЙ КООПЕРАЦИИ.**

*Для получения книг почтой  
заказы просим направлять по адресу:*

**117192 Москва, Мичуринский пр., 12,  
магазин «Книга — почтой»  
Центральной конторы «Академкнига»;**

**197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7,  
магазин «Книга — почтой»  
Северо-Западной конторы «Академкнига»**

*или в ближайший магазин «Академкнига»,  
имеющий отдел «Книга — почтой»:*

- 480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97 («Книга — почтой»);  
370005 Баку, ул. Джапаридзе, 13 («Книга — почтой»);  
232600 Вильнюс, ул. Университето, 4;  
690088 Владивосток, Океанский пр., 140;  
320093 Днепропетровск пр. Гагарина, 24 («Книга — почтой»);  
734001 Душанбе, пр. Ленина, 95 («Книга — почтой»);  
375002 Ереван, ул. Туманяна, 31;  
664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 289 («Книга — почтой»);  
420043 Казань, ул. Достоевского, 53;  
252030 Киев, ул. Ленина, 42;  
252142 Киев, пр. Вернадского, 79;  
252030 Киев, ул. Пирогова, 2;  
252030 Киев, ул. Пирогова, 4 («Книга — почтой»);  
277012 Кишинев, пр. Ленина, 148 («Книга — почтой»);  
343900 Краматорск Донецкой обл., ул. Марата, 1 («Книга — почтой»);  
660049 Красноярск, пр. Мира, 84;  
443002 Куйбышев, пр. Ленина, 2 («Книга — почтой»);  
191104 Ленинград, Литейный пр., 57;  
199164 Ленинград, Таможенный пер., 2;



199034 Ленинград, 9 линия, 16;  
220012 Минск, Ленинский пр., 72 («Книга — почтой»);  
103009 Москва, ул. Горького, 19а;  
117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7;  
630076 Новосибирск, Красный пр., 51;  
630090 Новосибирск, Академгородок, Морской пр., 22 («Книга — почтой»);  
142284 Протвино Московской обл., «Академкнига»;  
142292 Пущино Московской обл., МР «В», 1;  
620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 («Книга — почтой»);  
700029 Ташкент, ул. Ленина, 73;  
700100 Ташкент, ул. Шота Руставели, 43;  
700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6 («Книга — почтой»);  
634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18;  
450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10 («Книга — почтой»);  
450025 Уфа, Коммунистическая, 49;  
720001 Фрунзе, бульв. Дзержинского, 42 («Книга — почтой»);  
310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87 («Книга — почтой»).

1р.10к.



ИЗДАТЕЛЬСТВО  
«НАУКА»  
Ленинградское отделение