

М.А. ПОГОСЯН, А.Г. АМБАРЦУМЯН, К.А. КОСТЯНЯН

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ТЕРМИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ СТЕКОЛ

На примере высококремнеземистого стекла (ВКС) БАГ-2 изучено влияние отжига на термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Показано, что характер изменения ТКЛР отожженных и неотожженных ВКС аналогичен характеру изменения ТКЛР обычных стекол.

Ключевые слова: отжиг, температурный коэффициент линейного расширения, высококремнеземистое стекло.

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) является одним из важнейших технологических и структурно-чувствительных свойств стекол, в том числе и для высококремнеземистых, которые используются для изготовления оболочек ламп высокоинтенсивных источников света (ВИС).

Поскольку высококремнеземистые стекла имеют низкий ТКЛР, при их производстве в электрической гарнисажной печи прямого нагрева (ЭГППН) в виде штабиков или трубок в дальнейшем они не отжигаются. Таким образом, стекла получают в закаленном состоянии. Впоследствии их свойства изучают без предварительного отжига.

Целью данной работы является выявление влияния отжига на ТКЛР высококремнеземистых стекол на примере стекла БАГ-2, имеющего состав в масс. %: SiO_2 - 96,0; Al_2O_3 - 3,0; B_2O_3 - 0,8; $\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$ - 0,2.

В литературе вопросу измерения ТКЛР различных стекол в зависимости от степени их отжига посвящено много исследований, которые обобщены в [1]. Эти исследования показывают, что в большинстве случаев ТКЛР отожженных стекол выше ТКЛР этих же стекол в закаленном состоянии. Теоретическое обоснование этого явления довольно сложно, так как для стеклообразного состояния в строгом виде нельзя применять теорию теплового расширения жидкостей и твердых тел. Однако для понимания происходящих процессов можно воспользоваться ее упрощенными принципами с соответствующей корректировкой относительно особенностей стеклообразного состояния.

Известно, что на каждую пару атомов или ионов, связанных друг с другом химическими связями, действуют силы притягивания или отталкивания. При любых стабильных условиях эти силы находятся в определенном равновесии.

По мере возрастания энергии атома растет амплитуда его колебаний. Следовательно, возрастание полной энергии (или температуры) атома приводит к тому, что среднее расстояние между атомами увеличивается. Применительно к кристаллу или, с известными допущениями, к стеклу это означало бы, что с

возрастанием энергии (температуры) они непременно будут расширяться, что и наблюдается на практике.

Таким образом, в самом упрощенном варианте можно считать, что термическое расширение – это результат увеличения термических колебаний атомов и увеличения расстояния между ними.

Исходя из этого, следует, что любое твердое тело, имеющее определенное строение, которое не изменяется в результате термического воздействия, должно иметь определенную и конкретную величину коэффициента (объемного или линейного) расширения.

Анализ литературных данных и результаты многочисленных измерений показали, что ТКЛР стекол, в частности переходных, зависит от тепловой предыстории измеряемого образца. Как уже было отмечено [1], в большинстве случаев ТКЛР отожженных стекол выше ТКЛР закаленных стекол.

Исследования на примере переходного стекла БАГ-2 показали, что ТКЛР закаленного стекла всегда ниже или равен ТКЛР отожженного стекла.

На рисунке приведены кривые расширения стекла БАГ-2, закаленного и отожженного в различных условиях. Эти кривые являются средними, полученными в результате 3-5 измерений образцов, предварительно подготовленных при одних и тех же условиях.

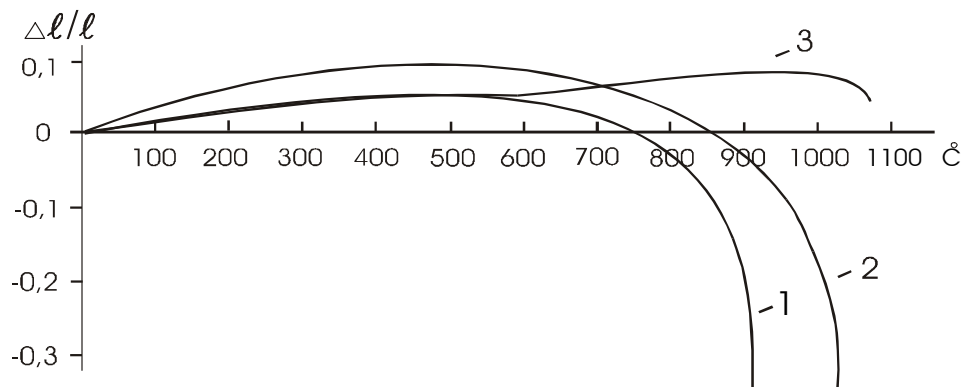


Рис.

1 – БАГ-2 – неотожженное - $\alpha_{20-300} = 9,8 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$;

2 – БАГ-2 – отожженное при 1600 С в течение 1 часа, -

$\alpha_{20-300} = 10,8 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$;

3 – БАГ-2 – отожженное при 1600 С в течение 4 часов, -

$\alpha_{20-300} = 10,8 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$

Как видно из рисунка, образец неотожженного стекла (кривая 1) имеет ТКЛР $9,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале 20...300°С, далее при температуре 600°С удлинение образца принимает отрицательное значение, и, начиная с 800...850°С, это значение резко снижается. Аналогичный характер изменения ТКЛР наблюдается у образца стекла БАГ-2, отожженного при температуре 1600°С в течение 1 часа (кривая 2),

однако соответствующие изменения смещены на $100...120^{\circ}C$ в сторону высоких температур. Кроме того, в этом случае его ТКЛР на одну единицу выше по сравнению с ТКЛР неотожженного стекла, что подтверждает, что ТКЛР отоженных стекол несколько выше ТКЛР неотожженных стекол. Однако здесь непонятным остается характер кривой расширения, так как после температуры $950...1000^{\circ}C$ удлинение образца принимает резко отрицательный характер. Согласно [2], такой характер кривой расширения связан с проявлением границ зоны отжига стекол. Соглашаясь с положениями и выводами авторов работы [2] относительно дилатометрического проявления температурных зон отжига стекол, в данном случае не можем полностью отнести наблюдаемую аномалию к этому явлению. И если исходить из этого, то повторение характера кривой расширения стекла, отоженного при $1600^{\circ}C$, связано с тем, что эта температура выше, чем сама граница отжига. Разница же ТКЛР отоженных и неотожженных стекол объясняется тем, что, вероятно, в неотожженных образцах фиксируется структура высококремнеземистых стекол. При измерении ТКЛР такого образца расширение несколько задерживается в связи с релаксацией структуры.

Расширение образца стекла, отоженного при температуре $800^{\circ}C$ в течение 4 часов (согласно работе [2]) (кр. 3, рис.), протекает иначе, чем при вышеизложенных случаях. Характер изменения расширения при низких температурах соответствует характеру изменения неотожженного стекла. Даже изменение знака удлинения не происходит до температуры $1050...1070^{\circ}C$, затем наблюдается сжатие образца. К сожалению, возможности кварцевых дилатометров ограничены температурой $1000...1100^{\circ}C$, поэтому невозможно проследить за изменением удлинения образца до размягчения. Однако надо отметить, что 4-часовой отжиг стекла при температуре нижней границы зоны отжига, согласно [2], уже смещает температуру сжатия образца в зону высоких температур. То есть, даже при низких для переходных стекол температурах отжига ($800^{\circ}C$), когда структура стекла достаточно жестка, она очень далека от температур размягчения. При этом достаточно медленно происходит процесс отжига, и структура приближается к своему равновесному состоянию.

Таким образом, проведенное исследование показало, что характер изменения ТКЛР отоженных и неотожженных высококремнеземистых стекол аналогичен характеру изменения ТКЛР обычных стекол. Разница лишь в том, что отклонения обычного хода дилатометрических кривых смещены в сторону более высоких температур. К сожалению, кварцевые дилатометры не позволяют снять всю кривую расширения до размягчения тугоплавких высококремнеземистых стекол, и тем самым невозможно определить верхнюю границу температур отжига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Мазурин О.В.** и др. Тепловое расширение стекла. – Л.: Наука, 1969. -215 с.
2. **Геодакян Дж.А., Костанян К.А., Меликян А.О.** Дилатометрическое определение границ зоны отжига промежуточных стекол // Электронная техника. Сер. Материалы.- 1980. - Вып 5.- С. 93-99.

НПП Материаловедения, ГИУА.

Материал поступил в редакцию 09.07.2002.

Մ.Ա. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ա.Գ.ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Կ.Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

**ԹԵՐՄԱՆ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԱՐՁՐՄԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ
ԸՆԴԱՐՃԱԿՄԱՆ ԳՈՐԾԱԿՑԻ ՎՐԱ**

Միլիկահողի մեծ քանակություն պարունակող ԲԱԳ-2 տիպի ապակու օրինակի վրա ուսումնասիրված է թրծաթողման ազդեցությունը վերջինիս ջերմային ընդարձակման գործակցի վրա: Ցույց է տրված, որ թրծաթողման ապակու ջերմային ընդարձակման գործակիցը հավասար կամ մի փոքր մեծ է չթրծաթողված ապակու ջերմային ընդարձակման գործակցից: Ընդարձակման կորի ոչ սովորական ընթացքի շեղման միջոցով որոշված է ԲԱԳ-2 ապակու թրծման ներքին սահմանի ջերմաստիճանը:

M.A. POGHOSSYAN, A.G. HAMBARDZUMYAN, K.A. KOSTANYAN

**INFLUENCE OF ANNEALING ON
HIGH-SILICEOUS GLASS LETC**

The influence of annealing on glass LETC is studied on an example of high – siliceous glass БАГ-2. It is shown that LETC of annealed glasses is a little higher or equal to LETC of unannealed ones.