

Атомная структура и прочность неорганических стекол

© В.П. Пух, Л.Г. Байкова, М.Ф. Киреенко, Л.В. Тихонова, Т.П. Казанникова, А.Б. Синани

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: pukh@sglass.ioffe.ru

На примере боратных, силикатных и фосфатных стекол рассматривается роль атомной структуры в процессах разрушения. Основное внимание обращено на степень связности атомной структуры. Показано, что именно этот фактор является решающим для структурной прочности стекла, определяемой в условиях, исключающих влияние случайных дефектов и среды. Анализируется изменение модуля Юнга как характеристики упругой деформации и твердости как характеристики необратимой деформации. Рассматривается также предельная упругая деформация, испытываемая стеклом в момент разрыва. Установлено, что предельная упругая деформация составляет около 10% для стекол с трехмерносвязанной атомной структурой и около 5% для стекол со слоистой и цепочечной структурой. Сделано предположение, что такая зависимость прочности стекла от степени связности его атомной структуры обусловлена степенью однородности распределения внешней нагрузки по атомным связям.

Особый интерес к вопросам прочности неорганических стекол со стороны физиков возник в начале 30-х годов после появления работ С.Н. Журкова и А.П. Александрова, показавших, что стеклянные волокна обладают прочностью, близкой к теоретическому уровню [1,2]. Дальнейшее развитие этих работ в лаборатории ФТИ, руководимой Ф.Ф. Витманом, показало, что высокая природная прочность присуща не только волокнам, но и массивному листовому стеклу, т.е. вообще присуща стеклообразному состоянию вещества [3–7]. В связи с этим возник вопрос о роли атомной структуры стекла в процессе разрушения. Настоящая работа подводит итог многолетних исследований авторов в этом направлении [8–13]. Наряду с данными о прочности на разрыв рассматриваются изменения и таких важных для прочности характеристик, как модуль упругости E , твердость H и предельная упругая деформация ϵ .

1. Методика измерений

Модуль упругости определялся по скоростям продольной и сдвиговой волн, которые находились с помощью импульсной методики. Твердость измерялась с помощью стандартной пирамидки Виккерса с углом при вершине 136° на приборе ПМТ-3.

Измерение прочности стекла необходимо производить в условиях, исключающих влияние поверхностных дефектов и окружающей среды (влаги). В наших работах используется метод трехточечного изгиба стеклянных волокон диаметром $100\text{--}150\ \mu\text{m}$ [14]. В этом случае максимальное растягивающее напряжение действует в микрообласти площадью около $10^{-3}\ \text{mm}^2$, что позволяет практически исключить влияние случайных поверхностных дефектов. При этом в процессе вытяжки и работы с образцами исключается возможность контактных повреждений рабочих поверхностей образцов. Однако разброс значений прочности показывает наличие микронеоднородностей в структуре стекла, которые обусловлены несовершенством технологических условий плавления и вытяжки волокон.

Иногда такие структурные дефекты могут возникать за счет поверхностной кристаллизации в процессе вытяжки волокон. Они удалялись с помощью химического травления [15]. Для исключения влияния воды, имеющейся в окружающей среде и адсорбированной на поверхности образцов, измерения структурной прочности проводились в жидком азоте [15].

В качестве примера в табл. 1 приводятся данные о прочности листового натриево-кальциево-силикатного стекла промышленного производства.

Таблица 1. Прочность натриево-кальциево-силикатного стекла в зависимости от вида образца, способа измерения и среды испытания

Вид образца	Способ испытания	Состояние образца	Прочность σ , GPa		
			Воздух	Жидкий азот	Вакуум 10^{-4} Torr
Волокно диаметром $100\text{--}150\ \mu\text{m}$ (вытяжка в пламени горелки)	Трехточечный поперечный изгиб	Исходное	1.20	2.40	—
		Травленное	3.20	7.50	—
Пластины из листового стекла толщиной 2.5 mm	Центральный изгиб (кольцо в кольцо)	Исходное	0.25	—	0.50
		Травленное	2.50	—	5.00

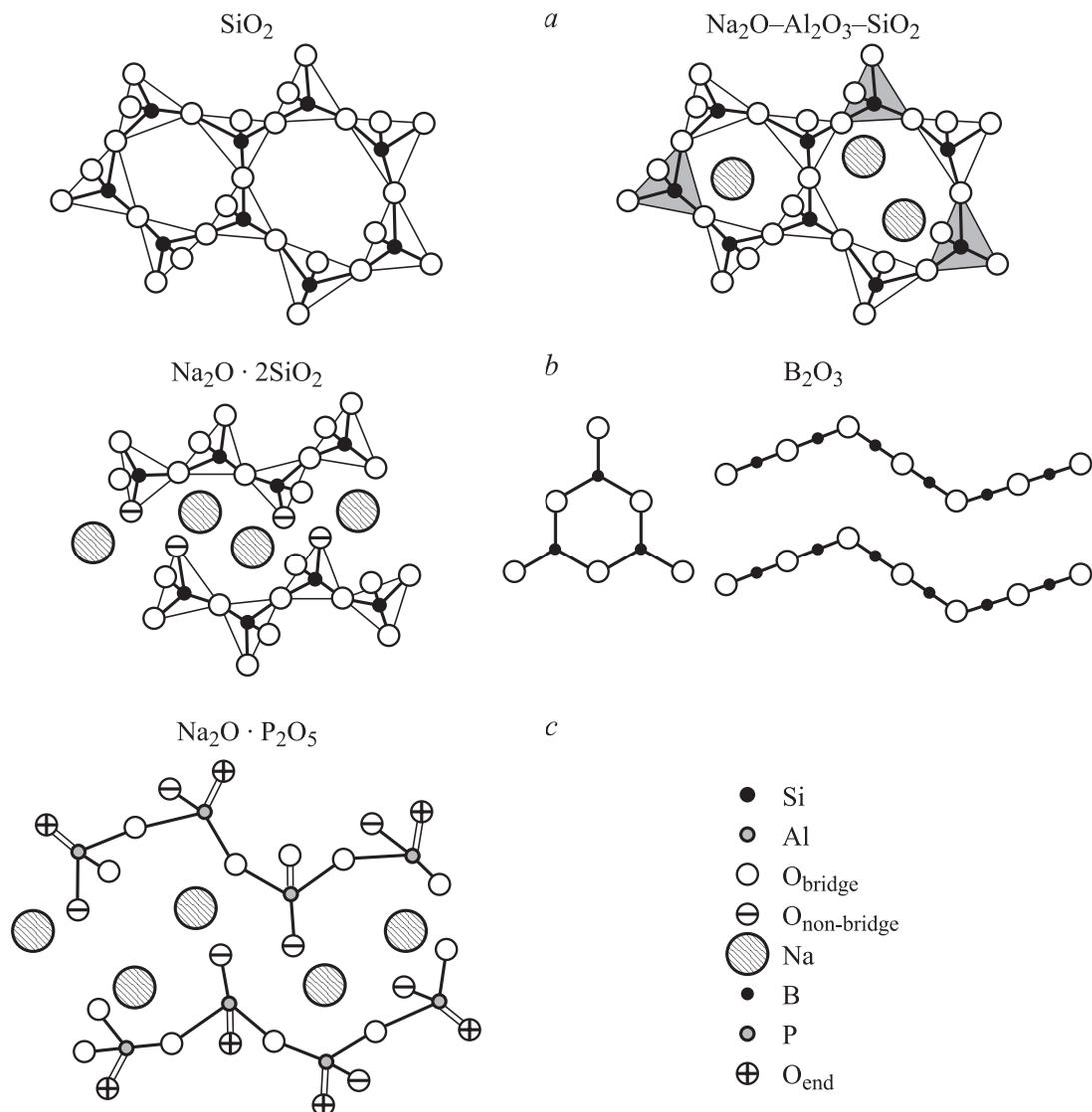


Рис. 1. Типы атомной структуры оксидных стекол. *a* — трехмерно-связанная стеклообразующая (анионная) сетка (кварцевое стекло SiO₂ и трехкомпонентное стекло Na₂O–Al₂O₃–SiO₂), *b* — двумерная слоистая структура (силикатное стекло Na₂O·2SiO₂ и боратное стекло B₂O₃), *c* — цепочечная структура (фосфатное стекло Na₂O·P₂O₅).

Из этой таблицы видно, что структурная прочность, определенная на волокнах, вытянутых из листового стекла, составляет 7.5 GPa, что близко к его теоретической прочности [7]. Любопытно также то, что прочность промышленного листового стекла после травления при испытании на симметричный изгиб, когда величина рабочей поверхности на четыре порядка больше, чем в случае изгиба волокон, лишь на 30% меньше, чем структурная прочность. Таким образом, можно считать, что структура листового стекла не менее благоприятна для прочности, чем структура волокон диаметром около 100 μm.

Структурную прочность следует рассматривать как физическую характеристику стекла, показывающую потенциальный (или теоретический) уровень его прочности.

2. Результаты и их обсуждение

Рассмотрим на примере кварцевого стекла, как происходит его деформация под нагрузкой. Главным элементом структуры силикатных стекол являются кремнекислородные тетраэдры. В центре тетраэдра расположен атом кремния, который вследствие sp^3 -гибридизации связан с четырьмя атомами кислорода. Соединение соседних тетраэдров происходит через мостиковый кислород, т.е. тетраэдры соединяются вершинами (рис. 1) [16]. Оказывается, что кислород в поле двух атомов кремния соединяется с ними с помощью сложной spd -гибридизации, в связь включается свободная d -орбиталь кремния, которая используется p -электронами кислорода. В результате возникает частично донорно-акцепторная связь. При этом угол Si–O–Si между

двумя соседними тетраэдрами может составлять от 120 до 180°, в то время как для кристаллических модификаций кварца этот угол имеет фиксированные значения. Упругая деформация кварцевого и вообще силикатных стекол происходит главным образом за счет изменения углов между тетраэдрами, т.е. путем поворота тетраэдров [17]. В силу дефекта плотности и наличия обрывов в кремнекислородной сетке структура кварцевого стекла способна к ориентации и ужесточению (подобно органическим полимерам), при этом модуль упругости при растяжении растет с деформацией (рис. 2) [17].

Необратимая деформация кварцевого стекла при комнатной температуре проявляется только при локальном нагружении, например при внедрении алмазной пирамиды. При этом деформация создается только за счет уплотнения структуры. Напомним, что дефект плотности кварцевого стекла по сравнению с кристаллическим кварцем составляет около 18%. Твердость кварцевого стекла, представляющего собой предельно сшитую структуру, составляет ~ 8.5 GPa и является самой высокой среди известных для неорганических стекол. Структурная, или предельная, прочность кварцевого стекла составляет ~ 12 GPa.

Если в кварцевое стекло вводить оксид натрия (Na_2O), то он будет разрыхлять структуру за счет разрыва части связей Si–O, образованных мостиковыми атомами кислорода, через которые соединяются соседние тетраэдры. При этом образуются немостиковые атомы кислорода. При введении до 33% Na_2O образуются двумерные структуры, в плоскостях (слоях) которых расположены химически связанные SiO_4 -тетраэдры. Сами слои связаны между собой более слабым ионным взаимодействием (рис. 1). Такое уменьшение степени связности атомной

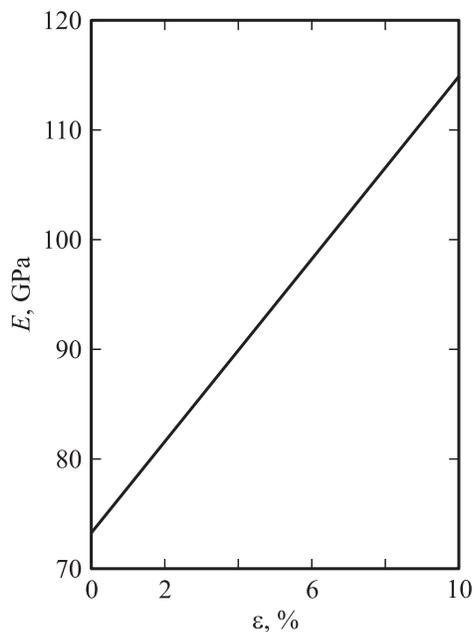


Рис. 2. Зависимость модуля Юнга E кварцевого стекла от деформации ϵ при растяжении [17].

структуры стекла привело к снижению его прочности до 3.5 GPa.

Наличие слоев, связанных между собой более слабым и менее жестким ионным взаимодействием, открывает возможность для деформации таких структур путем взаимного сдвига слоев. При этом твердость уменьшается более чем в 2 раза до значений 3.7 GPa. Модуль упругости E уменьшается на 18% и составляет 60 GPa.

Если в силикатное стекло, модифицированное оксидом натрия, ввести третий компонент — оксид двух- или трехвалентного металла, например оксид цинка (ZnO) или алюминия (Al_2O_3), то благодаря дополнительным донорно-акцепторным связям образуются ZnO_4 - или AlO_4 -тетраэдры, которые изоморфно встраиваются в кремнекислородную сетку (рис. 1). При этом частично или полностью нейтрализуется отрицательное действие оксида натрия, сшиваются разорванные связи Si–O и повышается степень связности стеклообразующей сетки. Анионная сетка в этом случае состоит из тетраэдров двух типов: SiO_4 и MeO_4 . Прочность и твердость при этом повышаются по сравнению с двухкомпонентным стеклом. Особенно высокие значения, близкие к прочности кварцевого стекла, получаются для натриево-алюмосиликатных стекол, так как энергия связи Al–O лишь немного (на 15%) уступает связи Si–O [18,19]. Оптимальными составами являются те, в которых молярная концентрация Na_2O и Al_2O_3 одинакова. Тогда весь кислород от оксида натрия идет на образование тетраэдров AlO_4 , катионы Na^+ компенсируют возникающий при этом отрицательный заряд на тетраэдрах. Роль стеклообразователей и доноров могут выполнять и другие оксиды. Например, в магниевое-алюмосиликатном стекле тетраэдрическая группа AlO_4 образуется в результате возникновения донорно-акцепторной связи алюминия с ионом кислорода, вносимым оксидом магния. Здесь анионная сетка также образует непрерывный трехмерный каркас. Прочность и твердость в этом случае даже несколько выше, чем для натриево-алюмосиликатных стекол (табл. 2).

Кроме того, следует остановиться на значении модулей упругости E . Из табл. 2 видно, что для натриево-алюмосиликатных стекол модуль равен модулю упругости кварцевого стекла. Для магниевое-алюмосиликатного стекла $E = 95$ GPa, т.е. на 30% выше модуля кварцевого стекла и натриево-алюмосиликатных стекол. Это обусловлено тем, что упругая деформация в стеклах, как мы отмечали выше, протекает за счет взаимного поворота тетраэдров. Катионы-модификаторы, взаимодействуя с отрицательно заряженными тетраэдрами, затрудняют их взаимный поворот и перемещения. При этом чем выше заряд катиона, тем сильнее это взаимодействие и тем выше модуль упругости.

Интересно рассмотреть влияние степени связности атомной структуры на механические свойства боратных стекол. Бор в силу sp^2 -гибридизации имеет три валентных электрона, так что при соединении его с кислородом образуется B_2O_3 , состоящий из плоских треугольников

Таблица 2. Механические характеристики неорганических стекол для трех оксидных систем

№ п/п	Химический состав	Прочность в жидком азоте σ , GPa	Твердость H , GPa	Модуль Юнга E , GPa	Предельная деформация $\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$, %
Боратные стекла					
1	B_2O_3	1.2	1.7	22	5.5
2	$15Na_2O \cdot 85B_2O_3$	2.7	3.9	52	5.2
3	$33Na_2O \cdot 67B_2O_3$	3.0	4.9	73	4.1
Силикатные стекла					
4	SiO_2	12.0	8.5	73 (100*)	12.0*
5	$33Na_2O \cdot 67SiO_2$	3.5	3.7	60	5.8
6	$12.5Na_2O \cdot 12.5Al_2O_3 \cdot 75SiO_2$	8.3	5.4	72	11.5
7	$16.5Na_2O \cdot 16.5Al_2O_3 \cdot 67SiO_2$	8.4	5.5	73	11.6
8	$25Na_2O \cdot 25Al_2O_3 \cdot 50SiO_2$	8.5	6.0	74	11.4
9	$14.5MgO \cdot 14.5Al_2O_3 \cdot 71SiO_2$	10.4	6.4	95	10.9
10	$6TiO_2 \cdot 94SiO_2$	7.5	6.5	68	11.0
Фосфатные стекла					
11	$16.5Cs_2O \cdot 16.5Al_2O_3 \cdot 67P_2O_5$	1.6	3.5	50	3.2
12	$16.5Rb_2O \cdot 16.5Al_2O_3 \cdot 67P_2O_5$	2.4	3.8	55	4.4
13	$16.5K_2O \cdot 16.5Al_2O_3 \cdot 67P_2O_5$	2.5	4.1	59	4.2
14	$16.5Na_2O \cdot 16.5Al_2O_3 \cdot 67P_2O_5$	3.0	4.5	68	4.4
15	$16.5Li_2O \cdot 16.5Al_2O_3 \cdot 67P_2O_5$	3.4	4.9	74	4.6
16	$27.5Al_2O_3 \cdot 67.5P_2O_5$	4.0	5.7	89	4.5
17	$17.5Al_2O_3 \cdot 15ZnO \cdot 67.5P_2O_5$	5.7	5.5	81	7.0

* С учетом роста модуля Юнга с деформацией [17].

VO_3 , объединенных в плоские борксолевые кольца B_3O_6 . Иными словами, валентные химические связи в таком стекле имеют двумерный характер. Такие двумерные системы связаны между собой более слабыми

ван-дер-ваальсовыми силами. И так, в однокомпонентном стекле B_2O_3 реализуется графитоподобная структура: сильные химические связи внутри плоскостей и слабые связи между плоскостями или слоями. Прочность такой структуры составляет ~ 1.2 GPa, модуль упругости 22 GPa, твердость 1.7 GPa.

Если вводить в B_2O_3 оксид натрия, то благодаря тому, что ион кислорода, вносимый оксидом натрия, может играть роль донора, бор, имеющий свободную p -орбиталь, образует дополнительную донорно-акцепторную связь с кислородом. При этом в стекле $Na_2O-B_2O_3$ вследствие sp^3 -гибридизации образуются пространственные (трехмерные) BO_4 -тетраэдры. Каждая молекула оксида натрия может перевести в четырехкоординированное состояние только одну молекулу бора. В результате получается смешанная структура, в которой плоские BO_3 -треугольники чередуются с трехмерными BO_4 -тетраэдрами. Таким образом обеспечивается частичная химическая сшивка плоскостей, что повышает общую связность структуры. Чем выше содержание Na_2O в стекле, тем выше его степень связности. Зависимость механических свойств боратных стекол от доли четырехкоординированного бора (рис. 3) показывает, что увеличение степени связности структуры приводит к значительному росту прочности, твердости и модуля упругости.

Использование фосфатных стекол для изучения роли атомной структуры открывает дополнительные возмож-

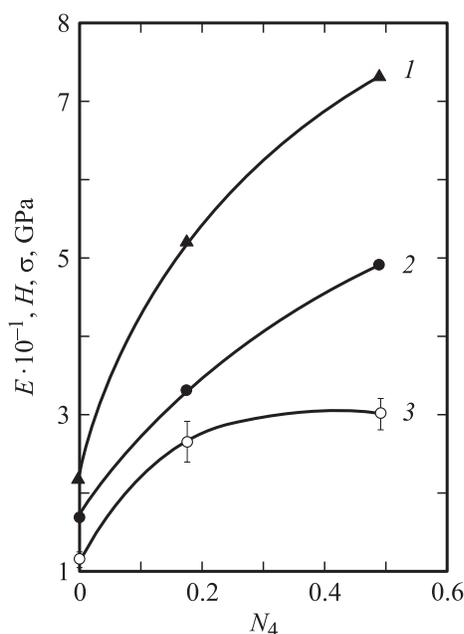


Рис. 3. Зависимость модуля Юнга E (1), твердости H (2), структурной прочности σ (3) боратных стекол системы $Na_2O-B_2O_3$ от доли атомов бора в четверной координации.

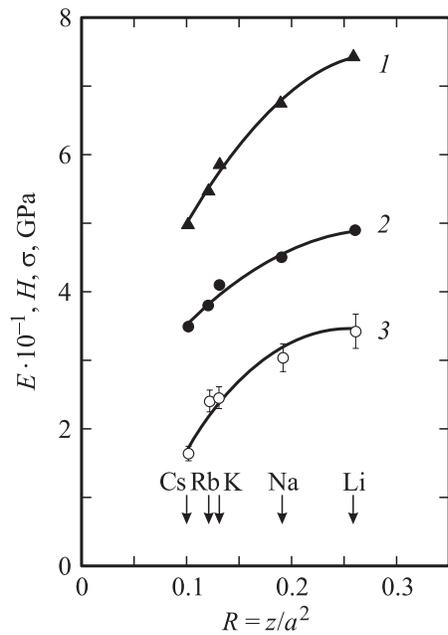


Рис. 4. Зависимость модуля Юнга E (1), твердости H (2), структурной прочности σ (3) от силы поля катиона R для фосфатных стекол системы $R_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ (R — Cs, Rb, K, Na, Li). $R = z/a^2$, z — заряд катиона, a — расстояние между катионом и анионом с учетом координационного числа.

ности для изменения степени полимеризации анионной сетки стекол. Фосфорный тетраэдр PO_4 имеет в отличие от тетраэдра SiO_4 один концевой атом кислорода, не принимающий участия в построении анионной сетки, что априори понижает степень связности анионной сетки фосфатных стекол. Введение в эти стекла оксидов щелочных металлов (R_2O) приводит к образованию цепочечных структур. Изменяя силу поля иона-модификатора, можно управлять межцепочным взаимодействием и таким образом целенаправленно изменять механические характеристики стекла.

В табл. 2 и на рис. 4 для стекол тройной системы $R_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ приведены данные, которые показывают, что при увеличении силы поля иона-модификатора (в ряду от Cs^+ до Li^+) происходит рост структурной прочности, модуля упругости и твердости [12].

Ион алюминия в фосфатных стеклах может играть роль модификатора и сеткообразователя. В первом случае он приводит к образованию цепочечных структур с сильным ионным взаимодействием между ними, а во втором способствует формированию трехмерных „каркасных“ структур за счет превращения концевой атом кислорода $P=O$ в мостиковый [20].

Как показали наши исследования [13], в фосфатных стеклах системы $R_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ ион алюминия находится в октаэдрической координации, т.е. играет роль модификатора. Увеличение содержания оксида алюминия в этих стеклах приводит к росту структурной прочности, твердости и модуля упругости за счет усиления

ионного взаимодействия между цепочечными структурами. Двойное алюмофосфатное стекло, близкое по составу к метафосфату алюминия, имеет наиболее высокие значения модуля упругости и твердости (табл. 2).

Максимальное же значение структурной прочности получено для цинково-алюмофосфатного стекла, хотя его модуль упругости несколько ниже, чем для метафосфата алюминия. Мы предполагаем, что в цинково-алюмофосфатном стекле наряду с цепочечными структурами могут существовать и трехмерносшитые структуры за счет встраивания ионов цинка в анионную сетку в тетраэдрической координации. Увеличение степени связности анионной сетки и приведет к росту структурной прочности.

Таким образом, фосфатные стекла могут по уровню структурной прочности, твердости и модуля упругости приближаться и даже превосходить известные силикатные стекла за счет создания сильного ионного взаимодействия между цепочечными структурами и образования трехмерно-сшитых структур при введении второго сеткообразователя.

Весьма интересной характеристикой является предельная упругая деформация, которая, как видно из табл. 2, также зависит от атомной структуры стекла. Для структуры, в которой атомные связи одинаковы, внешняя нагрузка будет равномерно распределена по отдельным связям. Такая структура является оптимальной для проявления высокой прочности.

В стеклах, в которых атомные и молекулярные связи обладают разной жесткостью, внешняя нагрузка будет распределена неравномерно. При этом степень неравномерности распределения внешней нагрузки будет определяться различием в жесткости отдельных связей и геометрией их распределения по объему. По нашему мнению, именно по этой причине наибольшая структурная прочность и наибольшая упругая деформация при разрушении ($\sim 10\%$) наблюдаются для трехмерно-связанной структуры, а для слоистых и цепочечных структур последняя составляет около 5%.

Список литературы

- [1] С.Н. Журков. ЖЭТФ **1**, 189 (1931).
- [2] А.П. Александров, С.Н. Журков. Явление хрупкого разрыва. ГТТИ, М.-Л. (1933).
- [3] Ф.Ф. Витман, Г.С. Пугачев, В.П. Пух. Стекло и керамика **9**, 12 (1965).
- [4] Л.Г. Байкова, Ф.Ф. Витман, Г.С. Пугачев, В.П. Пух. ДАН СССР **163**, 3, 617 (1965).
- [5] Ф.Ф. Витман, Г.С. Пугачев, Н.Н. Шенберг, В.П. Пух. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **2**, 197 (1966).
- [6] Л.Г. Байкова, В.А. Берштейн, Ф.Ф. Витман, Л.Д. Воловец, Г.С. Пугачев, В.П. Пух. ФТТ **10**, 5, 1315 (1968).
- [7] В.П. Пух. Прочность и разрушение стекла. Наука, Л. (1973). 156 с.
- [8] Т.И. Песина, Л.В. Романенко, В.П. Пух, И.И. Новак. ФХС **7**, 1, 68 (1981).

- [9] Т.И. Песина, В.А. Закревский, В.П. Пух. *ФХС* **5**, 4, 497 (1979).
- [10] М.С. Асланова, Л.Г. Байкова, В.П. Пух, Л.А. Сапожникова, М.И. Степанов. *ФХС* **8**, 5, 560 (1982).
- [11] Л.Г. Байкова, Ю.К. Федоров, М.Н. Толстой, В.П. Пух, Л.В. Тихонова, С.Г. Лунтер, А.Б. Синани. *ФХС* **16**, 3, 384 (1990).
- [12] Л.Г. Байкова, Ю.К. Федоров, В.П. Пух, Т.И. Песина, Т.П. Казанникова, Л.В. Тихонова, М.Ф. Кирсенко. *ФХС* **19**, 5, 725 (1993).
- [13] Л.Г. Байкова, Ю.К. Федоров, В.П. Пух, Т.И. Песина, Л.В. Тихонова, Т.П. Казанникова. *ФХС* **21**, 2, 177 (1995).
- [14] В.П. Пух, Т.И. Песина, М.И. Иванов. *ФХС* **7**, 3, 328 (1981).
- [15] Л.Г. Байкова, В.П. Пух, Т.И. Песина. *ФХС* **9**, 6, 654 (1983).
- [16] В.П. Прянишников. Система кремнезема. Стройиздат, Л. (1971). 240 с.
- [17] F.P. Mallinder, V.A. Proctor. *Phys. Chem. Glass.* **5**, 4, 91 (1964).
- [18] Т.И. Песина, Л.Г. Байкова, В.П. Пух, И.И. Новак, М.Ф. Кирсенко. *ФХС* **12**, 1, 26 (1986).
- [19] H.K. Sun. *J. Am. Cer. Soc.* **30**, 9, 277 (1947).
- [20] S. Chakraborty, A. Paul. *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 12, 1358 (1989).