

## УСПЕХИ В ПОЗНАНИИ СТРОЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

*Н. А. Шишаков, Москва*

Главными признаками настоящего твердого состояния вещества являются неизменяемость формы и кристаллическое строение. Самые разнообразные стекла занимают в этом отношении не вполне определенное положение. По внешним своим признакам они чрезвычайно сильно напоминают настоящие твердые тела, но наряду с этим им свойственна та характерная особенность, что в них ни при помощи кривых нагревания, ни при помощи микроскопа, ни даже при помощи рентгенографических исследований

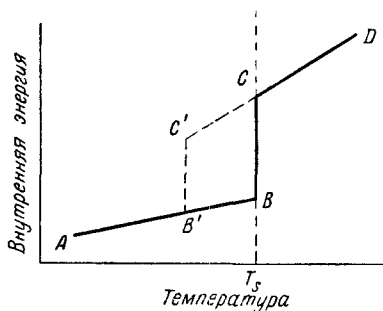


Рис. 1

не удавалось с достаточной уверенностью констатировать кристаллическое строение. Это основное противоречие и послужило причиной тех затруднений, с которыми были связаны попытки построения теорий стеклообразного состояния, а также причиной существования в настоящее время нескольких таких теорий. Цель настоящего обзора состоит в том, чтобы, во-первых, произвести здесь сопоставление этих теорий друг с другом, во-вторых, выявить их положительные черты, т. е. такие черты,

которые не находятся в противоречии с какими бы то ни было фактами, и, наконец, по возможности дать простой ответ на вопрос: что же такое представляют собой силикатные стекла?

Теория Тамманна рассматривает стекло как переохлажденную жидкость. Существенным свойством стекла является, по Тамманну, наличие в нем большей внутренней энергии, чем в кристаллическом веществе такого же состава. Наглядно это иллюстрируется имеющей место в точке плавления  $T_s$  остановкой в ходе температуры при нагревании кристаллического тела или при его охлаждении (кривая  $ABCD$  на рис. 1). Аналогичная же остановка имеет место и в случае веществ, способных давать переохлажденные жидкости (кривая  $A'B'C'D'$  на рис. 1). Разница состоит лишь в том, что остановка в температурном ходе наблюдается здесь при более низкой темпера-

туре, чем температура плавления  $T_s$ , в соответствии с чем и самый скачок выделяемой при затвердевании энергии становится меньшим, чем в случае легко кристаллизующихся веществ.

В случае стекла это явление носит еще менее заметный характер. Однако, поскольку стекла приходится считать переохлажденными жидкостями, отсюда следует заключение, что они обладают несколько большей внутренней энергией, чем соответствующие им кристаллические вещества, т. е. находятся в менее устойчивом состоянии. Подтверждение этому видят, во-первых, в явлениях растрескивания и, во-вторых, в результате опытов со сравнением теплот растворения кварцевого стекла и кристаллического кварца в плавиковой кислоте, которые приводят к выводу, что внутренняя энергия в первом случае значительно больше, чем во втором. Однако, как будет показано ниже, другими методами такой вывод не подтверждается.

Другое следствие теории Тамманна гласит, что внутренняя структура, а вместе с нею и внешние физические свойства должны изменяться с температурой непрерывным образом, без каких-либо скачков. Так, например, изменение вязкости  $\eta$  при охлаждении жидкости, даже с принятием в расчет явлений ассоциации молекул, должно идти по следующему закону:

$$\eta = A_0 e^{\frac{B'}{T - T_0}}, \quad (1)$$

т. е. протекать непрерывно до температуры  $T_0$ , при которой вязкость становится равной бесконечности. Однако, и эти утверждения находятся в противоречии с наблюдаемыми фактами.

При изменении температуры плавное изменение претерпевают далеко не все физические свойства стекол. В частности, можно считать, что различным стеклам, по крайней мере кварцевому и сложным силикатным стеклам, свойственна некоторая сравнительно узкая область температур, которая разделяет пластичное и хрупкое состояние стекла. Правда, о пластичности и хрупкости приходится говорить здесь лишь в относительном смысле, ибо стекло, обнаруживающее при известной температуре хрупкость при быстрых внешних воздействиях, становится при достаточно медленных воздействиях при той же температуре пластичным. Но при тех скоростях охлаждения и внешних воздействиях, с которыми приходится иметь дело на практике, этот переход обнаруживает ясно выраженный скачкообразный характер. Этот переход имеет место при температуре  $T_g$ , лежащей между упомянутой выше температурой  $T_0$  и температурой плавления  $T_s$ . Выше температуры  $T_g$  изменение вязкости идет по закону Тамманна, применимому к любой, в том числе и переохлажденной, жидкости; ниже ее — по иному закону (рис. 2).

Имеются другие факты, подтверждающие существование такой точки перехода в стеклах. Сам Тамманн нашел, что вблизи температуры  $T_g$ , при которой у затвердевающего стекла появляется хрупкость, имеет место также и резкий скачок температурного коэффициента удельного объема, коэффициента теплопроводности, удельной теплоемкости и других температурных коэффициентов. Аналогичные

скачки наблюдались и другими авторами. Для объяснения этого скачкообразного изменения свойств Тамманн высказывает предположение, что превращение вязкой жидкости в стекло вызвано прекращением вращательного движения молекул в результате тесного их сближения и увеличения сил взаимодействия между ними.

В случае кварцевого стекла точка превращения лежит около  $900^\circ$ , за что говорит наличие при этой температуре максимума на кривой для модуля кручения и резкое изменение логарифмического декремента затухания. Эмпирическая формула Тамманна и Гессе

$$T_g = T_s \left( 1 - \frac{C}{\sqrt[3]{M}} \right), \quad (2)$$

где  $M$  — молекулярный вес, а  $C$  — постоянная, дает температуру  $T_g$  от  $640$  до  $900^\circ$ . Однако, как будет видно из дальнейшего, в настоящее время имеются основания для сомнений в правильности принятого этими авторами молекулярного веса кварцевого стекла  $M = 60,3$ , что также указывает на необходимость пересмотра воззрений Тамманна.

Признавать стекло настоящим твердым веществом отказывались вместе с Тамманном и другие исследователи. Было, однако, обра-

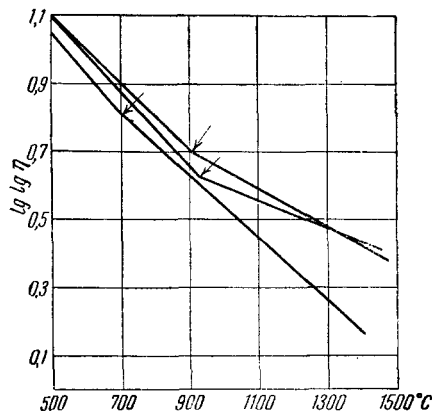


Рис. 2. Двойная логарифмическая зависимость вязкости трех различных технических стекол от температуры (Ле-Шателье)

щено внимание, что, поскольку ход энергии с температурой ниже точки  $T_g$  иной, чем выше нее, стекло нельзя относить и к жидкому состоянию вещества. В соответствии с этим целый ряд исследователей (Туул, Тарнер, Мак-Бэйн, Паркс и др.) предлагали рассматривать стекло как коллоидальное состояние вещества, где роль мицелл играют молекулярные агрегаты (или вместо них имеется жесткий губчатый скелет кремнезема), а роль интермицеллярной жидкости — вещество с неукрупненными частицами. Сходство стекол с гелями подтверждается, например, тем, что при обработке первых кислотами они теряют свои основания и часто оставляют скелет кремнекислоты фарфоровидного облика.

В развитие этих воззрений Бергер высказал предположение, что главной причиной возникновения скачка при температуре  $T_g$  является быстро протекающий процесс агрегации молекул. На это указывает сходство в зависимости вязкости от температуры как в случае переохлажденных, так и в случае ассоциированных жидкостей. В обоих случаях вязкость выражается одной и той же формулой Тамманна. Поэтому и можно считать, что в обоих случаях происходит при охлаждении одинаковая агрегация молекул. На это же указывает и зависимость свойств стекла от его тепловой истории. Сильно

закаленное стекло обладает свойствами, свидетельствующими об его неустойчивости, которую можно считать результатом незаконченного из-за быстрого охлаждения образования молекулярных комплексов.

Если такое стекло подвергнуть некоторому отжигу, то, в зависимости от степени последнего, должно иметь место постепенное образование молекулярных комплексов, а вместе с этим и определенное изменение свойств стекла, что в действительности и наблюдается. При помощи подходящего отжига можно было бы добиться даже постоянного равновесия в стекле. Однако, потребное для этого время оказывается, вообще говоря, слишком большим, из-за чего равновесие это на практике и не наблюдается. Так, например, если для достижения равновесного состояния при температуре  $T_g$  требуется по Бергеру 16 час., то уже при температуре на  $100^\circ$  ниже  $T_g$  потребовалось бы около 40 дней, а при температуре на  $300^\circ$  ниже  $T_g$  — около 200 лет. В случае силикатных стекол температура  $T_g$  составляет примерно  $500^\circ$ , так что наблюдать изменения свойств стекла при комнатной температуре практически, конечно, невозможно.

В противоположность воззрениям Тамманна Бергер, на основании вычислений разностей энергий стекло — кристалл по скрытым теплотам плавления и температурам  $T_s$  и  $T_g$ , приходит к утверждению, что при температурах ниже  $T_g$  стеклообразное состояние обладает никак не большим запасом внутренней энергии, чем соответствующее кристаллическое состояние. Это значит, что стеклообразное состояние столь же устойчиво, как и кристаллическое. Подтверждается этот вывод, по Бергеру, тем, что процесс расстекловывания при температурах ниже  $T_g$  не наблюдался никогда, за исключением разве лишь случаев, которые вызывались химическими влияниями и которые к данным рассуждениям не относятся.

Вопрос о природе молекулярных агрегатов в стеклах остается открытым, но Бергер считает все же возможным, что этими агрегатами и являются те кристаллиты, на существование которых дает намеки рентгеновский анализ.

Пожалуй, наибольший успех выпал в настоящее время на долю теории Захариасена и Варрена, которая рассматривает стекло как сплошную, лишенную симметрии и периодичности, атомную решетку. Воззрения эти основаны на сходстве механических свойств стекол и соответствующих кристаллических форм. Различия же между стеклом и кристаллом, которые позволяют констатировать рентгеновские лучи, заключаются в том, что при одинаковости атомных связей и координации, одинаковые в обоих случаях полиэдры располагаются в кристалле в известном порядке, а в стекле — беспорядочным образом.

В случае силикатных стекол такая трехмерная решетка построена из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ ; в случае боросиликатных стекол в строении решетки должны принимать участие и треугольники  $\text{BO}_3$ . Не все связи в такой решетке насыщены; поэтому некоторые из них приходятся на долю катионов, которые остаются в свободных промежутках между основными полиэдрами и распределяются в стекле статистическим образом.

Рентгеноструктурный анализ, основанный на применении метода Цернике и Принса и позволяющий узнавать среднее радиальное распределение атомов вокруг данного атома, вполне подтверждает гипотезу Захариасена<sup>1</sup>. Однако, применение этого метода не связано

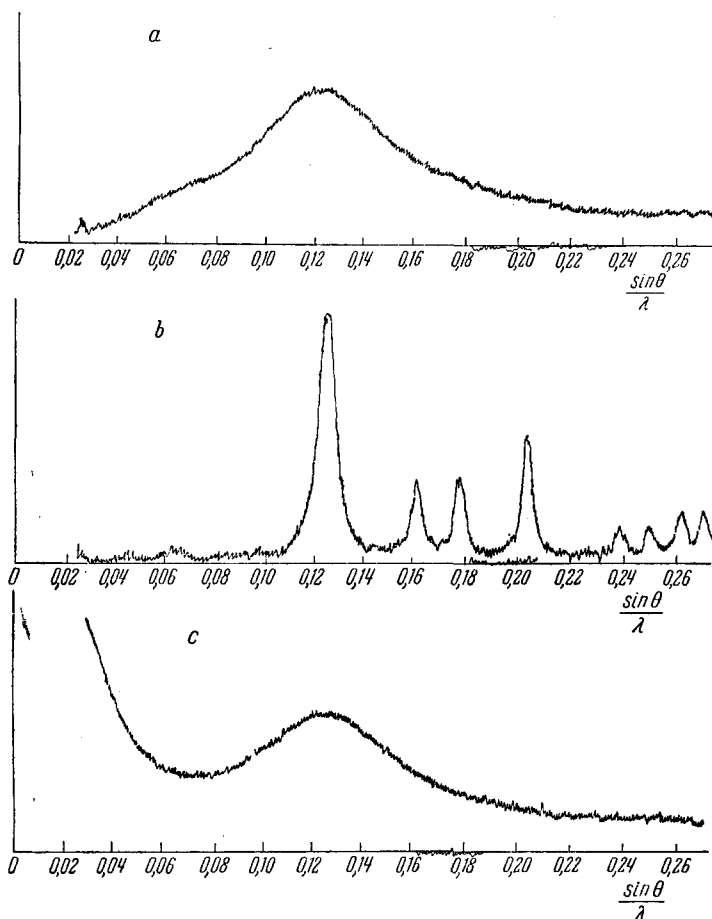


Рис. 3

*a* — стекло  $\text{SiO}_2$ , *b* — кристобалит, *c* — силикагель

с требованием, чтобы изучаемый объект непременно был аморфным; метод применим в равной степени также и к поликристаллическому веществу. Но именно поэтому он, как признает и сам Варрен, «не дает ответа на специфический вопрос, — можно ли считать данное вещество кристаллическим или нет?».

К разрешению этого вопроса Варрен подходит путем анализа микрофотограмм от стеклообразного кремнезема, кристобалита и сухого силикагеля (рис. 3). Если предполагать, как это делалось некоторыми авторами (см. дальше), что стекло  $\text{SiO}_2$  состоит из кристаллов кри-

стобалита, то их средние размеры должны быть

$$L = \frac{0,89 \lambda}{B \cos \vartheta} = \frac{0,89 \cdot 1,54}{0,181 \cdot 0,98} = 7,7 \text{ \AA} \quad (3)$$

(здесь  $B$  — выраженная в радианах ширина максимума на половине максимальной интенсивности).

Так как длина ребра элементарной кристаллической ячейки кристобалита составляет также  $7 \text{ \AA}$ , то в данном случае название «кристаллы» не подходит, поскольку здесь нет правильного повторения ячейки в пространстве. Однако, помимо этих формальных соображений, кристаллитной теории противоречит и самый характер микрофотометрической кривой для стекла  $\text{SiO}_2$ , которая резко отличается в начальной части от кривой для силикагеля. Главный максимум у последнего таков же, как и у стекла, но в добавление к этому имеется сильное рассеяние при малых углах, чего у стекла не наблюдается. По Варрену это сильное рассеяние является следствием наличия неоднородностей, так что силикагель можно представлять себе состоящим из дискретных частиц ( $10 - 100 \text{ \AA}$ ) с разрывами и пустотами между ними. Наоборот, отсутствие рассеяния при малых углах у стекла  $\text{SiO}_2$  показывает, что оно является сплошной средой, в которой отсутствуют дискретные частицы или разрывы в связях между ними.

Для объяснения высокой вязкости расплавов стекол Захариасен и Варрен полагают, что даже в расплаве имеется сильная тенденция каждого атома кремния удерживать вокруг себя по четыре атома кислорода, а значит и тенденция каждого атома кислорода служить связующим звеном между двумя атомами кремния. Легкая же сгибаемость этих связей и является, по Варрену, причиной возникновения аperiодической асимметричной решетки, которая, однако, столь же устойчива, как и решетка кристалла.

Существенные дополнения к теории Захариасена — Варрена были внесены Хэггом<sup>2</sup>. Рассматривая способность веществ к образованию стекол, он очень подробно останавливается на характеристике связей между ионами и радикалами, например,  $\text{K}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ , при температуре плавления и между атомами в самих радикалах. Последние связи являются более сильными, чем ионные связи, благодаря чему эти радикалы продолжают существовать и в расплавленном веществе. Соль  $\text{KNO}_3$  не образует стекла вследствие малой величины и большой подвижности ионов.

Иначе обстоит дело у соединений борной кислоты и у силикатов. Бор обладает сильной тенденцией к координации трех атомов кислорода, причем эта тенденция может осуществляться лишь в том случае, когда кислородные треугольники имеют общие углы. Таким путем происходит образование прямых неорганических цепей из кислородных треугольников с атомами бора в их центрах.

Эти цепи, имеющие состав  $n \text{ BO}_2$ , располагаются параллельно друг другу и их, конечно, можно рассматривать как безграничные радикалы  $n(\text{BO}_2)^{-2}$ , в каковых атомы удерживаются вместе при помощи сравнительно сильных связей. Кристаллическая решетка

метабората кальция в целом и построена из таких больших радикалов и ионов  $\text{Ca}^{+2}$ . При плавлении метабората кальция связи между ионами  $\text{Ca}^{+2}$  и цепными радикалами разрушаются, но цепи все еще продолжают существовать в жидкости благодаря наличию в них более сильных связей. Считается вероятным, что прежняя длина цепей не сохраняется, — они распадаются на меньшие части, причем последние могут даже оказаться в той или иной степени деформированными. Именно существованием таких обломков цепей, длина которых, конечно, зависит от температуры, и обуславливается вязкость данной жидкости, а вместе с этим и способность к стеклообразованию, так как при затвердевании правильная ориентация цепей сильно затрудняется. Аналогичным образом должны вести себя и окиси некоторых других металлондов, в том числе окись кремния.

Характер радикалов в случае кремнезема определяется, по Брэггу, отношением количеств атомов  $\text{Si}:\text{O}$  в веществе. При  $\text{Si}:\text{O} = 0,25$  мы имеем изолированные тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , характерные для ортосиликатов. При меньшем относительном содержании кислорода четверная координация сохраняется, но уже за счет образования сложных радикалов со свободными валентностями. Так, например, группы  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{-6}$  из двух тетраэдров или кольца  $(\text{SiO}_3)_n^{-2n}$  сохраняют данную координацию. Если имеем отношение  $\text{Si}:\text{O} = 1:3$ , то могут образоваться безграничные цепи состава  $n(\text{SiO}_3)^{-2}$ , характерные для группы пироксенов. Аналогичные цепи, имеющие лишь более сложную структуру и состав  $n(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{-6}$ , характеризуют структуру амфибол. При еще более высоком отношении  $\text{Si}:\text{O}$ , а именно 0,4, число могущих вступать в четверную координацию атомов кислорода настолько мало, что образуются радикалы с неограниченным протяжением в двух измерениях (см. схему, рис. 4). Эти двухмерные радикалы, имеющие состав  $n(\text{Si}_2\text{O}_6)^{-2}$ , находятся в слюдах, в глинистых минералах, в тальках и тому подобных слоистых решетках.

В зависимости от исходного вещества и должны существовать в плавне либо те или иные целые радикалы, либо их обломки. Характер соединения тетраэдров в этих радикалах остается, вероятно, таким же, как и в исходных радикалах, но вследствие нарушения ионных связей, имеющих направляющий характер, радикалы в плавне становятся более или менее деформированными.

Хэгг считает не исключенной возможность существования в плавне трехмерных, конечно, искаженных, радикалов, которые не противоречили бы теории Захариасена, но отмечает также возможность, что эти радикалы могут быть близкими к слоям  $n(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$ . На это указывает тот факт, что в технических, свободных от бора, стеклах отношение  $\text{Si}:\text{O}$ , как это было отмечено самим Захариасеном, составляет 0,40, что и соответствует радикалам двухмерного типа. Захариасен (1935) согласился с такими дополнениями Хэгга.

Если силикатным стеклам свойственно наличие в них двухмерных радикалов состава  $\text{Si}_2\text{O}_6$ , то оно могло бы быть непосредственно доказано при помощи рентгенографических и электронографических исследований. В самом деле, согласно теории Лауэ<sup>3</sup>, объект, состоящий из беспорядочно расположенных двухмерных кристал-

лов, должен давать дифракционную картину, очень мало отличающуюся от дифракционной картины, даваемой трехмерными кристаллами, правильно сложенными из таких двухмерных образований. В первом случае будут возникать только  $(hk0)$ -отражения, очень резкие со стороны центрального луча и, в зависимости от толщины кристаллов-листочков, более или менее размывающиеся в сторону больших углов.

Так как стекло в сущности и представляет собой случай, предусмотренный теорией Лауэ, и так как структура двухмерных силикатных слоев (рис. 4) и соответствующие межуатомные расстояния известны, то можно заранее предсказать, какого рода дифракционный эффект должен был бы получиться в наиболее приближающемся к идеалу случае, например, в случае чистого кварцевого стекла, взятого в виде крайне тонкого порошка, чтобы по возможности уменьшить деформации кристаллов-листочков. Структура двухмерных кристаллов  $\text{Si}_2\text{O}_6$  — гексагональная. Константа решетки  $a$  может быть наперед определена из среднего значения той же константы  $a$  для слюд и глин, которая колеблется в пределах от 5,12 до 5,26 Å. Примем ее равной  $a = 5,16$  Å. Так как, по теории Лауэ, должны возникнуть все

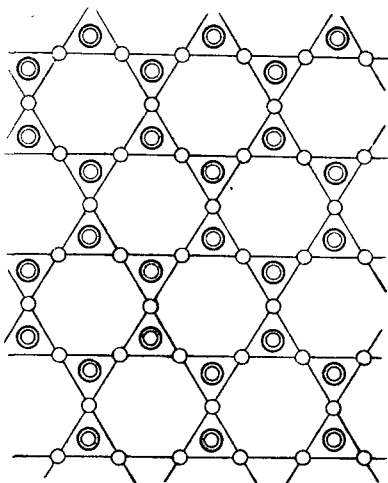


Рис. 4

Таблица 1

| $hk0$    | $a = \frac{\lambda}{2\sin \vartheta}, \text{Å}$ | $hk0$ | $a = \frac{\lambda}{2\sin \vartheta}, \text{Å}$ |
|----------|-------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------|
| I (100)  | 4,48                                            | II {  | (220) 1,29                                      |
| I (110)  | 2,58                                            |       | (310) 1,24                                      |
| (200)    | 2,24                                            |       | (400) 1,12                                      |
| II (210) | 1,69                                            |       | (320) 1,03                                      |
| I (300)  | 1,49                                            |       | (410) 0,97                                      |

возможные  $(hk0)$ -отражения<sup>4</sup>, то по квадратичной форме уравнения Брэгга для гексагональной решетки можно заранее составить их таблицу (табл. 1).

Римскими цифрами I обозначены самые сильные, цифрами II — следующие по интенсивности отражения. Не отмеченные цифрами отражения сравнительно еще слабее.

Однако, значительная часть двухмерных кристаллов должна находиться в соединении друг с другом, так что в стекле должны существовать зародыши трехмерных кристаллов, вероятно кристобалитного или тридимитного типа. Что такого рода модификации кремнезема действительно представляют собой стопки, сложенные из двухмерных слоев, совершенно ясно было показано рентгенографически Ниувенкампом<sup>5</sup>, что лишний раз подтверждает представления о высокой



прочности связей в пределах данного двухмерного слоя и о меньшей прочности связей между отдельными слоями.

Так или иначе, но эта способность двухмерных кристаллов кремнезема к слипанию, вероятно в известной мере реализованная по крайней

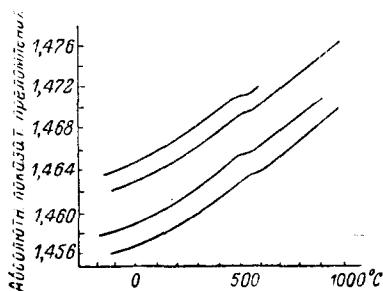


Рис. 5

мере в стекле  $\text{SiO}_2$ , вполне может оказаться причиной возникновения на дифракционных картинах также и  $(hkl)$ -отражений от трехмерных образований. Поэтому к приведенному выше списку  $(hk0)$ -отражений следует в первую очередь добавить интенсивнейшее из всех случаев  $(111)$ -отражение кристобалита, соответствующее периодичности  $d = 4,1 \text{ \AA}$ . Второстепенные по сравнению с ним любые отражения кристобалита и всех других

модификаций кремнезема существенной роли играть здесь не могут.

Все эти соображения должны облегчать рассмотрение перечисленных далее результатов рентгенографического и электронографического анализов. Правда, эти результаты пока что являются очень скудными, отражения большей частью сильно размыты и иногда налагаются друг на друга, но систематическое их рассмотрение все же указывает, что противоречий между этими фактами и тем, что предсказывает теория, нет.

Первые указания на кристаллическое строение стекол имеются у Лебедева <sup>6</sup>, который обратил внимание на скачкообразные изменения некоторых физических констант стекол при определенных температурах и поставил их в связь со структурными превращениями. Примером таких скачкообразных изменений может служить рис. 5. Наличие скачка при температуре  $500\text{--}600^\circ$  заставляло думать, что стекло содержит кристаллический кварц, для которого точка превращения  $\alpha$ - в  $\beta$ -модификацию, связанная с резким изменением многих свойств, как раз и составляет  $565^\circ$  (рис. 6).

Повидимому, первый занимался рентгенографическими исследованиями Киропулос (1917). Рентгеносъемка порошка и стержня плавленого кварца, производившаяся с платиновыми лучами, позволила

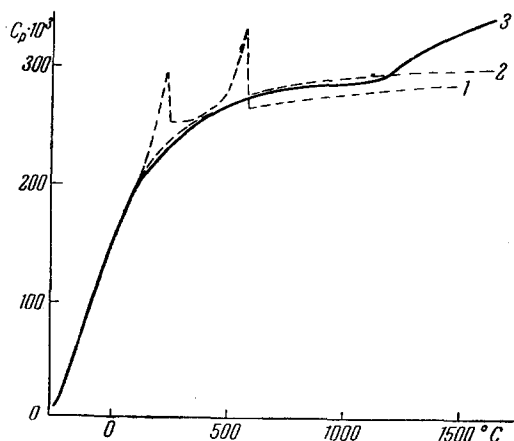


Рис. 6

Кривая 1 — кварц, 2 — кристобалит, 3 — плавленый кварц

получить только одно размытое отражение. Аналогичным образом не обнаружили кристаллов в стеклах ни Хэлл и Миттер (1922) в брэгговской лаборатории, ни Селяков, Струтинский и Красников (1925), применявшие для исследований характеристическое излучение медного антикатаода, ни Лазарев, Трапезников и Симанов (1927), которые искали параллелизма между двойным лучепреломлением и кристалличностью и для этой цели использовали закаленные стекла буры.

Более систематическими рентгеновскими исследованиями структуры стекол занимались Виккоф и Морей <sup>7</sup>. Как для кварцевого, так и для сложных силикатных стекол, они большей частью получали диффузные отражения, сходные с теми, которые получаются в случае жидкостей. Однако, целый ряд стекол обнаружил кроме диффузных полос также и тонкие отражения, которые должны были быть свойственны только кристаллам. Никаких закономерностей установить им не удалось, но значительная резкость линий показывает, что совершенно чистые и притом проверенные под микроскопом на отсутствие выветривания, т. е. по внешности совершенно однородные, стекла должны содержать значительные количества кристаллов. В углу  $\text{SiO}_2$  тройной диаграммы обычно обнаруживаются как широкие полосы, так и линии, что теперь и приходится объяснять сравнительно более выгодными условиями исследования стекла, по составу близкого к чистому кремнезему. К сожалению, численных характеристик этих отражений авторы не приводят, указывая лишь, что различные стекла часто дают одни и те же отражения.

Повидимому, первыми количественными данными мы обязаны Кларку, Пармели и Бэджеру <sup>8</sup>. Им удалось получить от кварцевого стекла два вполне отчетливых рефлекса с периодами идентичности  $d$  около 7,15 и 2,5 Å. Сначала они считали этот факт подтверждением гипотезы Сосмана, согласно которой кварцевое стекло состоит из нитевидных молекул агрегатов кремнезема, причем первая периодичность соответствует длине отдельной молекулы-цепочки, а вторая — ее толщине. Впоследствии Кларк <sup>8</sup> от этого объяснения отказался.

Дальнейшие очень тщательные рентгенографические исследования различных стекол производились Рэндаллом, Руксби и Купером <sup>9</sup>. Ими были получены от кварцевого стекла несколько иные, но также размытые отражения, а именно, с периодичностями 4,3 и 1,5 Å. Объясняли они эти отражения наличием в стекле настоящих кристаллов, настолько, однако, малых ( $10^{-7}$  см), что резких интерференционных максимумов получиться и не могло. Их предположение нашло свое подтверждение в том, что теоретически рассчитанные рентгенограммы с заведомо мелких кристаллов кристобалита оказались более или менее сходными с рентгенограммами от кварцевого стекла. Аналогичное сходство было получено для буры и для некоторых сложных силикатных стекол.

Согласно этой работе резкой границы между стеклообразным и кристаллическим состояниями нет. Выветривание представляет собой процесс постепенного вырастания кристаллитов. Сложные стекла состоят из кристаллитов разнообразного состава.

Однако, не говоря уже о том, что теория Рэндалла вообще не касается объяснения многих важнейших свойств стекол, очень слабым ее местом является несоответствие между вычисленной и наблюдающейся плотностью кварцевого стекла. Если бы последнее состояло из кристаллов кристобалита с нормальными параметрами решетки, то наблюдающемуся самому сильному рефлексу была бы свойственна периодичность примерно  $4,1 \text{ \AA}$  (ср. стр. 414). Рэндалл же получил величину  $4,33 \text{ \AA}$ . Отсюда следовало заключение, что кристаллы кристобалита в стекле по сравнению с нормальными кристаллами имеют на  $17\%$  больший удельный объем, т. е. что их плотность равна  $1,92$  вместо нормальной плотности кристобалита  $2,35$ . Однако, само кварцевое стекло имеет плотность  $2,20$ . Для объяснения этой слишком большой разницы Рэндаллу пришлось сделать добавочное допущение, что кроме кристаллов кристобалита в стекле присутствуют также и кристаллы кварца, плотность каковых, как известно, равна  $2,65$ . Впоследствии Рэндалл<sup>9</sup> отказался от своей теории и признал теорию Захариасена — Варрена.

Следующая попытка исследования структуры кварцевого стекла рентгенографическим методом была предпринята Левиным и Оттом<sup>10</sup>. Кроме одного отчетливого отражения  $4,27 \text{ \AA}$  им удалось наблюдать также и другой, очень размытый, максимум, состоящий из трех более узких максимумов, которым соответствуют периодичности  $1,61$ ,  $1,24$  и  $1,12 \text{ \AA}$ . Никаких заключений о природе кварцевого стекла этими авторами сделано не было.

Одной из новейших рентгенографических работ является работа, проведенная в Государственном оптическом институте Валенковым и Порай-Кошицем<sup>11</sup>.

Результаты их исследований, проведенных с очень маленькими рентгеновскими камерами, можно суммировать следующим образом. Как кварцевое стекло, приготовленное из кристобалита или из кварца, так и силикагель дают четыре или пять отражений, располагающихся примерно в тех местах, где находятся группы сильных отражений смеси кристаллов низкотемпературного кристобалита и тридимита. Из них четыре максимума очень хорошо совпадают с теми максимумами, которые для силикагеля получили Левин и Отт<sup>10</sup>. Резкость картины возрастает по мере перехода от стекла, полученного из кварца, к стеклу, полученному из кристобалита, и далее к силикагелю. Строению последнего приписывается поэтому наиболее упорядоченный характер. Эти опыты показывают, что структура стекла зависит от метода приготовления, что противоречит захариасеновской теории некристаллической сетки. В табл. 2 сопоставлены результаты, полученные теми и другими авторами.

Авторы делают следующие выводы: плавленый кварц состоит, главным образом, из кристаллов низкотемпературного кристобалита, может быть с примесью высокотемпературного кристобалита и тридимита; силикагель же состоит из кристаллов низкотемпературного кристобалита. Аналогичным образом обнаруживали авторы наличие кристаллов метасиликата натрия и кристобалита в двухкомпонентных стеклах.

В связи с теорией Захариасена — Варрена представляет интерес рассмотреть еще работу Гартлейфа<sup>12</sup>, который производил свои

Таблица 2

Рентгенографические данные для кварцевого стекла и силикагеля

| Интенсивность        | Валенков и Порай-Кошиц.<br>Стекло и силикагель |               | Левин и Отт |            |
|----------------------|------------------------------------------------|---------------|-------------|------------|
|                      | 1-е сообщение                                  | 2-е сообщение | Стекло      | Силикагель |
| Сильная . . . . .    | 4,31 Å                                         | 4,26 Å        | 4,27 Å      | 4,22 Å     |
| Очень слабая . . . . | 2,49                                           | 2,70          |             |            |
| Слабая . . . . .     | 1,89                                           | 1,96          | 1,61        | 1,93       |
| » . . . . .          | 1,45                                           | 1,48          | 1,24        | 1,47       |
| » . . . . .          | 1,16                                           | 1,21          | 1,12        | 1,20       |

рентгеновские измерения непосредственным ионизационным методом. Он, так же как и Варрен, пользовался монохроматическим  $K\alpha$ -излучением меди. В табл. 3 представлены результаты его наблюдений над дифракцией рентгеновских лучей кварцевым стеклом.

Таблица 3

Рентгенографические данные Гартлейфа<sup>1)</sup>

| Характеристика отражений        | $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ | Периодичность $d$ |
|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| Очень сильное . . . . .         | 0,06                             | 8,33              |
| Очень сильное . . . . .         | 0,124                            | 4,03              |
| Очень слабое, широкое . . . . . | 0,125                            | 2,70              |
| Очень слабое . . . . .          | 0,258                            | 1,93              |
| Сильное . . . . .               | 0,34                             | 1,47              |
| Очень сильное . . . . .         | 0,42                             | 1,19              |

По утверждениям Гартлейфа структуру исследованных стекол нельзя объяснить при помощи теории Захариасена по следующим причинам: 1) существование нового максимума  $d = 8,33$  указывает на более высокую степень упорядоченности, чем предсказывает теория; 2) в калийных стеклах не имеется никакого равномерного распределения ионов калия, но существует по крайней мере две структурно различные части, из которых одна соответствует кварцевому стеклу, а другую можно приписать соединению  $\text{SiO}_2$  с  $\text{K}_2\text{O}$ , которое, однако, нельзя относить к «кристаллитам», как это считают Лебедев и др. Поэтому Гартлейф считает недостаточно обоснованными и слишком узкими как кристаллитную теорию, так и теорию некристаллической решетки.

<sup>1)</sup> С добавками окиси калия к кремнезему происходит постепенное изменение этой дифракционной картины.

Основным недостатком рентгенографического метода является слишком сильная проникаемость лучей через такое легкое вещество, как стекло. Поэтому от всякого порошка, а тем более сплошного куска стекла, должна возникать дифракция рентгеновских лучей как от поверхностных недеформированных, двумерных или пластинчатых кристаллов, так и от тех кристаллов, которые находятся в самом объеме стекла и которые, вероятно, в достаточной степени стеснены и поэтому деформированы. В результате должны накладываться друг на друга дифракционные картины как от поверхности, так и от объема, причем первая, конечно, должна быть относительно очень слабой. Именно этим, повидимому, и можно объяснить, почему на рентгенограммах получаются, как правило, очень размытые, часто сливающиеся друг с другом, отражения, и почему затруднительным является анализ. С этой точки зрения можно было бы надеяться, что мало проникающие электронные лучи дадут более резкие картины.

Первая электронографическая работа принадлежит, повидимому, Дикситу<sup>13</sup>, который нашел, что полированное стекло дает при отражении электронов диффузное кольцо, соответствующее периодичности  $d = 1,5 \text{ \AA}$ , и что внутри этого кольца наблюдается точка, соответствующая периодичности  $1,55 \text{ \AA}$ . Объясняет он эту скудную картину тем, что при полировке происходит разрушение структуры и что поэтому единственной периодичностью, которую можно наблюдать, остается постоянное расстояние между атомами кремния и кислорода  $\text{Si} - \text{O} = 1,55 \text{ \AA}$ .

Более полные результаты были получены Максвеллом и Мозли<sup>14</sup>, которые просвечивали быстрыми электронами тонкие пленки кварцевого стекла, полученные путем быстрого раздувания маленькой пульки расплавленной массы и дальнейшего травления полученной пленки плавиковой кислотой. Существенным в результатах своих опытов они считают наличие на электронограммах следующих рефлексов:

|                                 |                          |
|---------------------------------|--------------------------|
| Отчетливое кольцо . . . . .     | $d = 4,17 \text{ \AA}$   |
| Диффузное кольцо . . . . .      | $d = 2,5 \text{ \AA}$ »  |
| Сильно диффузное кольцо . . . . | $d = 1,25 \text{ \AA}$ » |

По их мнению, наличие этих колец свидетельствует об аморфности состояния кварцевого стекла в том смысле, как ее понимает Варрен. Однако, среди этих диффузных колец Максвелл и Мозли наблюдали также и признаки тонких колец и дуг, из которых они упоминают только наиболее отчетливые:

|                        |                          |
|------------------------|--------------------------|
| Сильная дуга . . . . . | $d = 4,2 \text{ \AA}$    |
| » » . . . . .          | $d = 3,7 \text{ \AA}$ »  |
| Слабая дуга . . . . .  | $d = 2,52 \text{ \AA}$ » |

К несчастью, никаких численных характеристик других отражений в сообщении Максвелла и Мозли не приводится. Наличие же этих тонких дуг на электронограммах наряду с диффузными кольцами авторы приписывают присутствию каких-то загрязнений, может быть флюосиликатов, которые могли бы образовываться под действием плавиковой кислоты.

Однако, с такой ссылкой на случайные загрязнения вряд ли возможно согласиться, так как примерно такие же картины наблюдались Хироси Камогавой<sup>15</sup> и при электронографировании окисленных тонких пленок кремния, получавшихся путем его дистилляции на полированную поверхность кристалла хлористого натрия и изолированных путем растворения последнего в воде. Окисленные на воздухе при комнатной температуре эти пленки давали картину, состоящую из трех диффузных колец, соответствующих периодичностям:

|                   |                        |
|-------------------|------------------------|
| Сильное . . . . . | $d = 4,17 \text{ \AA}$ |
| Слабое . . . . .  | $d = 1,73 \text{ \AA}$ |
| Среднее . . . . . | $d = 1,25 \text{ \AA}$ |

Камогава приписывает эти диффузные кольца аморфности такой пленки кремнезема.

При нагревании таких пленок до различных температур от 410 до 800° диффузные кольца становятся постепенно все более и более резкими. При температуре 450° картина становится такой, что ее уже нельзя объяснить на основе варреновских представлений, и поэтому Камогава вынужден признать, что она происходит от настоящих кристаллов<sup>1)</sup>.

Из других отражений, наблюдавшихся Камогавой, можно упомянуть здесь лишь характерные: 2,50; 1,73; 1,47 и 1,24.

Внимательное рассмотрение всей совокупности перечисленных данных, конечно с принятием в расчет невысокой точности рентгенографических определений, приводит к заключению, что наиболее сильные отражения от стекол, 4,4; 2,5; 1,65; 1,47 и др., поразительно совпадают с наиболее сильными отражениями ( $hk0$ ) от слоистых решеток слюд и глинистых минералов, а следовательно, и от идеальных двухмерных кристаллов кремнезема.

Как указывалось выше, эти двухмерные кристаллы, может быть совершенно свободные в расплаве, слипаются друг с другом при охлаждении стекла и дают иногда начало трехмерным решеткам, а отсюда происходит и возникновение дополнительных ( $hkl$ )-отражений 4,1; 3,6; 2,0 и др. Наблюдавшиеся Кларком<sup>8</sup> и Гартлейфом<sup>12</sup> отражения 7—8 Å вполне могут быть приписаны плоскостям (001), тем более, что примерно такие величины неизменно наблюдаются и у слоистых решеток многих глинистых минералов, где им приписывают индексы (001). Остающиеся сомнительными отражения анализировать затруднительно ввиду их незначительных интенсивностей и случайного появления у различных исследователей. Однако, можно все же настаивать на утверждении, что, несмотря на наблюдающиеся иногда

<sup>1)</sup> Почти одновременно с Максвеллом и Мозли и на несколько лет ранее Камогавы очень хорошие электронограммы с кварцевого стекла удалось получить автору этого обзора<sup>16</sup>. Между этими тремя группами данных оказывается согласие в пределах ошибок опыта 10%, что было отмечено и Камогавой. Исключение, падающее на отражение 3,85 Å, наблюдавшееся Камогавой, безо всяких натяжек объясняется тем, что оно, в отличие от других, было диффузным, так что его можно считать дублетом отражений 4,1 и 3,6 Å.

значительные различия в численных характеристиках отражений, противоречия никак не могут быть отнесены на счет недостатков теоретических предпосылок, а вместо этого просто объясняются крайне низкой в данном случае точностью рентгенографических измерений (ср., например, отражения 2,49 и 2,70 в табл. 2, ср. также интенсивности сомнительных отражений и т. д.).

Таким образом, основой структуры силикатных стекол приходится считать двухмерные кристаллы состава  $\text{Si}_2\text{O}_6$ . Причиной очень слабых успехов рентгенографии является неправильное слипание этих двухмерных кристаллов, особенно сильно сказывающееся в случае сложных стекол, где в образовании структуры начинают играть роль также и металлические ионы, расположение которых, конечно, не может сделаться правильным при тех условиях, при которых варится стекло. Однако, и в том и в другом случае можно ожидать, что вырастающие таким образом трехмерные агрегаты все еще сохраняют пластинчатую форму. Подтверждение такой точки зрения можно найти в литературе по оптическому анализу.

В работе Матосси<sup>17</sup> по отражению инфракрасных спектров от стекол приводятся доводы в пользу существования во всяких силикатных стеклах групп  $\text{SiO}_4$ . Указывается, однако, что эти группы не могут образовывать аperiодическую решетку, а входят в состав кристаллов. В частности, какие-то кристаллы, по утверждениям Матосси, обнаруживаются и в кварцевом стекле. Эти соображения подтверждаются и результатами исследования рамановских спектров, полученными Куюмцелисом<sup>18</sup> и Ланденбергом<sup>19</sup>. Последние авторы даже доходят до утверждения о плоском строении этих кристаллов, что и находится в согласии со сделанными выше выводами.

Таким образом, вопрос о кристаллах силикатных стекол и о путях их агрегации можно считать в основном удовлетворительно разрешенным. Однако, все это составляет только часть тех теоретических сведений, которые необходимо иметь для того, чтобы можно было переходить к практическому использованию результатов. Практика имеет дело с реальными телами, к каковым следует причислить и стекло. До сих же пор рассматривались особенности строения стекла как идеального тела. В соответствии с этим надо обратить внимание на одну важнейшую особенность силикатных стекол, которая заставляет не признавать их идеальными телами и требует внимательного рассмотрения. Это — сорбционная способность стекол.

Хорошо известно, что всякие силикатные стекла способны поглощать, выделять и даже при очень жесткой обработке продолжать удерживать в себе огромные количества паров и газов. При ссылках на судьбу этих окклюдированных газов ограничиваются употреблением термина «растворимость газов в стекле»; никакого разъяснения о механизме этой растворимости обычно нигде не приводится, хотя без этого многое продолжает оставаться неясным.

В настоящее время представляется вполне уместным утверждение, что не существует настоящей растворимости газов в стеклах, связанной с проникновением газовых молекул по междоатомным промежуткам в стеклах. Наоборот, имеются основания думать, что это

проникновение молекул идет по очень просторным каналам, существование которых поэтому так или иначе должно быть объяснено.

Для этого можно исходить из рассмотрения происхождения стекла. Считается, что содержащиеся в шихте и возникшие из нее же при варке стекла различные пары и газы не успевают удалиться из расплава вследствие его высокой вязкости и остаются замурованными в стекле также и после его затвердевания. Дальнейшее представление о судьбе этих окклюдированных газов можно получить, если признать существование двухмерных силикатных радикалов в расплаве. При затвердевании стекла радикалы эти должны скорее слипаться непосредственно друг с другом, чем через посредство случайно находящихся между ними газовых включений. Как и в случаях настоящей кристаллизации, при затвердевании стекла мы должны ожидать, что будет происходить вытеснение посторонних включений возникающими трехмерными образованиями. Однако, поскольку количество газовых включений в стекле огромно и поскольку их распределение, повидимому, равномерно, можно ожидать, что конечной стадией образования твердого стеклообразного состояния будет возникновение свободных от газовых включений, примерно одинаковых по величине, трехмерных (не изодименсиональных) агрегатов, так или иначе окруженных вытесненными газовыми молекулами. Это и значит, что стекло есть реальное твердое тело, лишенное однородности, имеющее зернистое строение и содержащее по границам зерен газовые включения. При нагревании стекол содержание газов в них уменьшается, но залечивание промежутков между зернами, повидимому, все же не происходит ввиду огромной вязкости затвердевшего стекла, так что после обезгаживания промежутки эти сохраняются, хотя и становятся более или менее опустошенными, т. е. стекло продолжает сохранять свое зернистое строение. На существование в стеклах трещин, и притом имеющих более или менее правильное распределение, указывают многочисленные факты.

Экспериментально наблюдаемая механическая прочность стекол во много раз ниже той теоретической прочности, которую можно вычислять на основании тех или иных физических констант. Если воспользоваться для этого вычисления, например, общей теплотой испарения, то находимое отсюда теоретическое значение внутреннего сцепления показывает, что отношение экспериментальной прочности к теоретической составляет примерно только 1:20. То, что слишком малая величина технической прочности определяется дефектами в строении стекла, было показано опытами Гриффитса (1920), которому удалось при помощи быстрого вытягивания при высоких температурах получить тонкие кварцевые нити, обнаруживающие прочность, значительно приближающуюся к теоретическому ее значению. Впрочем, кварцевые нити высокой прочности получались ранее и Бойсом (1889).

Сравнительно малую фактическую прочность стекла при испытаниях на разрыв Гриффитс объясняет тем, что в стекле всегда присутствуют тонкие трещины, распределенные при этом по всему объему стекла.



В противоположность Гриффиту, Иоффе (1929) показал, что аномальную механическую прочность как аморфных, так и кристаллических твердых тел, можно было бы объяснить допущением существования поверхностных трещин. Подтверждается это целым рядом опытов, проводившихся в Ленинградском физико-техническом институте на каменной соли, монокристаллах висмута и других веществах. Считается, что малая по сравнению с теоретической прочность обусловливается совокупным снижающим действием поверхностных трещин, всегда имеющихся на образцах, и вторичных дефектов, возникающих на поверхности же в процессе пластической деформации. Устранение тех и других дефектов путем растворения поверхности образцов каменной соли в воде во время самой деформации вызывает значительное возрастание прочности.

Аналогичным образом Журковым<sup>20</sup> в том же институте было показано, что устранение поверхностных дефектов у стеклянных нитей, например, протравливанием их плавиковой кислотой, также ведет к значительному повышению прочности. Однако, опыты Журкова с глубоким травлением заставили его признать, что приводящие к преждевременному разрыву стекол неоднородности распределены по всему объему стекла, хотя наиболее опасными остаются все-таки поверхностные неоднородности.

Для объяснения сверхпрочности тонких кварцевых нитей Гриффитс предполагал, что в стекле существуют молекулярные комплексы, имеющие вид цепочечных или слоистых образований, которые ориентируются вдоль нити при ее вытягивании, что и влечет за собой увеличение прочности. Как видно, это представление о слоистом строении комплексов находится в согласии с выводами из представлений о кристаллической структуре.

Помимо явления увеличения прочности у тонких нитей, подтверждением представления об ориентировке комплексов вдоль направления вытягивания могут служить возникновение двойного лучепреломления у сильно натянутых нитей, наблюдавшееся Рэлеем<sup>21</sup>, а также разрыв стеклянных трубок под давлением на длинные куски, поверхность которых густо покрыта глубокими продольными трещинами (Александров, Журков, Янушевский<sup>22</sup>).

Дальнейшему развитию воззрения на стекла как на неоднородные тела подверглись в работах Смекаля<sup>23</sup>, который вместе со своими сотрудниками (Мюллер, Апельт, Тирбах, Манглер, Вириц, Менгелькох, Эйхлер) производил для этого в Институте теоретической физики в Университете в Галле в течение целого ряда лет детальные исследования явлений разрыва стекол. Смекаль исходит из сопоставления явления хрупкого разрыва с явлениями разрыва пластического материала, происходящими в результате развития усталости некоторых деталей машин, подвергающихся переменным по направлению напряжениям.

Среди многих работ, посвященных исследованию пластического разрыва, следует отметить здесь обзорную работу Тума и Ошатца<sup>24</sup>. Установлено, что разрыв от усталости начинается в одном из тех незаметных для глаза пороков, которые в большом количестве нахо-

дятся на поверхности металла. Разрыв распространяется далее внутрь металла и ведет к образованию плоской поверхности, располагающей, вообще говоря, перпендикулярно к направлению наибольшего напряжения. Матовость образующейся поверхности разрыва зависит от величины зерна материала, но сама поверхность, независимо от ее величины, почти всегда бывает ограничена некоторой дугой (рис. 7, *a*). За пределами этой поверхности идет разрыв, дающий неровную поверхность с радиально по отношению к точке *F* расположенными бороздами.

Если бы стекло имело однородное строение, то характер разрыва был бы совершенно иным. Оказывается, однако, что в этом случае получается такой же разрыв, как и разрыв от усталости металла. Здесь также разрыв начинается от некоторого порока *F* на поверхности штабика, продолжается далее внутрь стекла и в конечном счете дает такую же ограниченную дугой плоскость и поле с радиальными бороздами. Поверхность, соответствующая первой стадии разрыва, в случае стекла является оптически гладкой, т. е. представляет собой зеркало, и всегда лежит перпендикулярно к направлению растяжения. Единственное отличие от разрыва поликристаллического материала от усталости состоит лишь в том, что за границей зеркала возникают при хрупком разрыве две бороздчатые поверхности, в результате чего при разрыве от стекла отскакивает клинообразный кусок 3 (рис. 7, *b*). Это сходство поверхностей разрыва от усталости и хрупкого разрыва и привело к предположению, что механизм разрыва в обоих случаях является одинаковым.

Теория хрупкого разрыва разрабатывалась Гриффитсом (1920). В основе ее лежит энергетическое представление о расширяющейся при разрыве эллиптической трещине в идеальном однородном теле, началом которой служит некоторый макроскопический порок. Образование поверхности разрыва идет, по Гриффитсу, со скоростью звука; сама же поверхность разрыва должна целиком приобретать вид зеркала.

Многочисленные опыты Смекаля с сотрудниками показали, что зеркало в действительности имеет ограниченные размеры и что указанная на рис. 7, 8а и 8б поверхность с зеркалом получается у образцов стекла также и без макроскопических пороков. Далее было показано, что разрыв идет далеко не со скоростью звука, так как и величина зеркала и сама прочность на разрыв, как оказывается, зависят от скорости роста нагрузки даже при медленно производимых опытах. И действительно, недавно Шардин и Струт<sup>25</sup>, занимавшиеся кинематографированием разрушения стекла при проби-

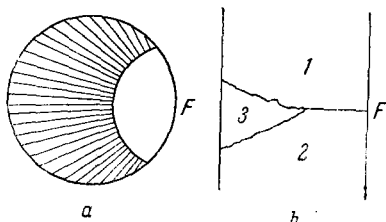


Рис. 7. Схематические изображения поверхности разрыва

*a* — справа зеркало, которое начинает образовываться в пороке *F*, слева — бороздчатая поверхность; *b* — разорванные куски штабика 1 и 2 сложены по зеркалу вместе; у конца зеркала поверхность разрыва раздваивается и отскакивает клинообразный кусок 3

вании его пулей, нашли, что скорость распространения трещины в стекле составляет примерно  $\frac{1}{3}$  скорости звука в стекле (5000 м/сек).

В кварцевом стекле эта скорость образования трещины равна 2200 м/сек. Смекаль объясняет этот факт тем, что скорость распространения трещины не есть скорость распространения макроскопических упругих возмущений в квазиоднородном материале, а есть скорость распространения субмикроскопических процессов через действительно неоднородную среду.

Так как в отличие от рассмотренного Гриффитсом действия макроскопического порока разрыв стекла, по Смекалю, начинается

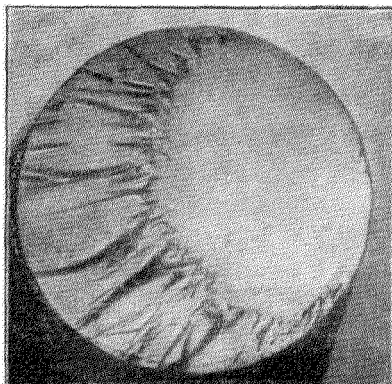


Рис. 8а

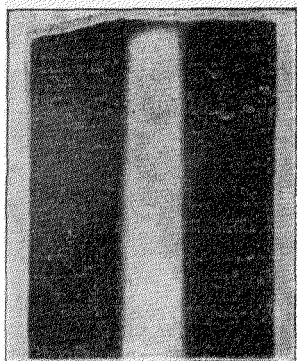


Рис. 8б

в пункте, содержащем всего-навсего лишь меньший по величине, а именно, субмикроскопический порок, то отсюда следует, что такого рода невидимые пороки существуют во всяком стекле и что наличием в нем таких неоднородностей и определяется рассмотренный выше характер разрыва. Такой взгляд не противоречит воззрениям Гриффитса и Иоффе, ибо при наличии макроскопического порока, например, на поверхности тела, он просто будет оказывать добавочное сильное действие, по отношению к которому тело будет вести себя как квази-однородное тело, т. е. так, как это и предсказывается теорией Гриффитса.

Зеркальная поверхность разрыва у стекла, при наличии в нем пороков, могла бы возникать лишь в том случае, если бы эти пороки были достаточно мелкими и притом были бы распределены там в таком огромном количестве, чтобы достаточное их число попало в любом направлении. По Смекалю, эти пороки имеют форму очень тонких линз, причем ориентированы они в пространстве совершенно беспорядочным образом.

Ход разрыва стекла можно представлять себе следующим образом. Если стекло взять в виде круглого штабика и если направление макроскопического напряжения в нем идет вдоль оси, то контур такой

линзы будет находиться под несколько более высоким напряжением. По теории Гриффитса наибольшее напряжение должно приходиться на такие трещины, которые располагаются перпендикулярно к оси штабика или, вообще говоря, к направлению макроскопического напряжения.

Когда штабик в целом находится под аксиальным упругим напряжением, то на какой-либо из пороков, большей частью из тех, что располагаются на поверхности штабика, приходится, как указано выше, повышенное напряжение. Если такие пороки имеют примерно одинаковые размеры, то наибольшее напряжение должно приходиться на такой из них, который расположен перпендикулярно к направлению растяжения, т. е. к оси штабика. При некоторой определенной нагрузке  $L$ , когда получается равномерно по всему сечению  $q$  распределенная растягивающая сила  $Z = \frac{L}{q}$ , начинается расширение трещины, т. е. уменьшение сечения штабика, а вместе с тем и сдвиг максимальных упругих напряжений к соседним трещинам, которые, в свою очередь, также являются носителями избыточных напряжений.

Дальнейший ход разрыва и характер образующейся при этом разрыве поверхности будут зависеть от того, на какие из возможных внутренних трещин будет распространяться разрыв от исходной трещины. По Смекалю, могут существовать всего-навсего два случая.

В первом случае разрыв идет за счет тех трещин, которые лежат в плоскости исходной трещины, т. е. перпендикулярно к направлению макроскопических напряжений. Так как получающаяся при этом поверхность разрыва остается макроскопически ровной и зеркальной, то отсюда следует, что возникающие на ней неровности по величине своей меньше длины волны света. По мнению Смекаля, длина трещин, образующих в стеклах целую сетчатую систему, должна быть порядка 0,0001 мм или ниже.

Во втором случае разрыв идет за счет тех трещин, которые лежат вне плоскости исходной трещины и которые, в случае особенно благоприятной их ориентации, имеют на своих контурах несколько большие напряжения, чем напряжение на достигшем до них крае зеркала. Таким именно путем и идет переключение разрыва во вторую стадию, которая протекает практически мгновенно и заключается в разветвлении единой вначале поверхности на две бороздчатые поверхности и в образовании клина. Неровность образующихся двух поверхностей объясняется одновременным самостоятельным действием очень многих трещин, расположенных в различных местах.

Согласно теории Смекаля, действительная прочность на разрыв  $Z$  определяется отношением нагрузки  $L$  не по всей площади поперечного сечения  $q$ , но к той же площади, за вычетом площади зеркала  $s$ ,

$$Z_0 = \frac{L}{q - s} = \frac{\frac{L}{q}}{1 - \frac{s}{q}} = \frac{Z}{1 - \frac{s}{q}},$$

что и подтверждается многочисленными опытами для

$$0,10 \leq \frac{s}{q} \leq 0,40.$$

Дальнейшее свое подтверждение теория Смекаля находит в следующих фактах. В случае шлифованных, полированных и имеющих прямоугольные ребра штабиков начальная точка зеркала всегда располагается на поверхности штабика (рис. 9). Наоборот, в случае круглых оплавленных штабиков очень часто встречаются внутренние зеркала (рис. 10). Вероятность образования внутреннего зеркала увеличивается примерно на 20% в случае травления поверхности стекла. Эти факты, повидимому, означают, во-первых, что под действием травления или оплавления поверхностные неоднородности уменьшаются и, во-вторых, что в случае шлифованных штабиков эти поверхностные неоднородности значительно более активны, чем внутренние.

Чем грубее имеющийся на поверхности стекла порок, тем сильнее его действие перевешивает действие свойственных стеклу вну-

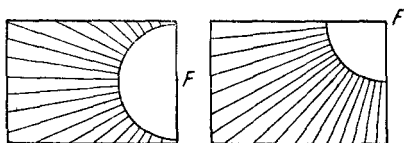


Рис. 9

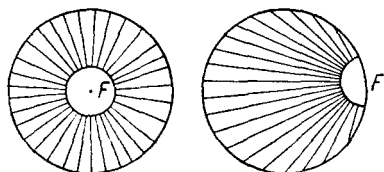


Рис. 10

тренных трещин, тем, следовательно, более похожим становится разрыв стекла на разрыв однородного твердого тела. Подтвердить свою теорию опытным путем Гриффитсу удалось именно потому, что он пользовался искусственными царапинами длиной от 3,8 до 22,6 мм. Такая обстановка опытов слишком сложна, и поэтому на основании полученных Гриффитсом результатов нельзя делать заключения о природе разрыва неповрежденного стекла.

Следующий факт, подтверждающий теорию Смекаля, заключается в том, что величина зеркала уменьшается со скоростью увеличения нагрузки. Это показывает, что образование зеркала представляет собой зависящую от времени фазу разрыва, т. е. что стекло не подчиняется теории Гриффитса, а это и значит, что оно не является однородным веществом.

Относительно природы пороков в стеклах Смекаль делает следующие заключения. На основании статистических закономерностей в величинах зеркал, сравнительно малой скорости их образования и зависимости явления разрыва от температуры можно считать, что имеющиеся в стекле неоднородности образуют неправильную разветвляющуюся решетку, но не изолированные друг от друга трещины. По мнению Смекаля, пролить дальнейший свет на природу трещин в стекле, в частности выяснить условия их возникновения, можно

было бы путем изучения влияния химического состава стекол на эти трещины.

Резкое изменение физических свойств стекла в точке превращения  $T_g$  связано, по Смекалю, не с молекулярными изменениями, а с появлением трещин в результате возникновения напряжений внутри стекла при охлаждении. Эти трещины при обратном нагревании сплавляются вновь, и стекло приобретает свойства, присущие вязкому состоянию.

Средняя длина трещины в сетчатой структуре пороков по вычислениям Гриффитса составляет 0,0015—0,01 мм. Как указывалось, более вероятной является найденная Смекалем величина 0,0001 мм. Последняя находит подтверждение и в результатах исследований рамановских спектров оптических стекол. Из таких исследований Кришнан<sup>26</sup> делает вывод, что стекла состоят из молекулярных комплексов, которые не являются малыми по сравнению с длиной волны света, т. е., значит, они больше 0,0001 мм<sup>1</sup>).

Что трещинами действительно пронизан весь объем стекла и что они действительно переходят друг в друга, образуя целую сетчатую систему, показывают опыты со сквозной проницаемостью стекол для гелия, аргона, азота и других газов даже при комнатной температуре. Из размеров молекул этих газов можно получить и первоначальное представление о толщине трещин. Несколько лучшее представление об этом можно получить из того факта, что стекла выделяют при основном нагревании такое количество газов, т. е. такой общий объем молекул, который соответствует примерно 10% общего объема стекла. Однако, такие соображения позволяют учесть только часть общего объема пустот, а, значит, получить отсюда и слишком малую толщину трещины.

Самое лучшее представление о толщине трещины дают результаты наблюдений над проницаемостью в стекла жидкостей при высоких давлениях<sup>28</sup>. Оказывается, что молекулы спирта (размер 5 Å) и эфира (7 Å) легко проникают в стекло, а масло и глицерин не проникают. Так как длина нормальной цепи самого низшего из углеводородов масла  $C_{12}H_{26}$  составляет 17 Å, то, повидимому, толщина трещин должна лежать в пределах от 7 до 17 Å<sup>2</sup>).

---

1) Автору этого обзора<sup>27</sup> приходилось заниматься наблюдениями пептизации различных стекол водой. Определение величин минимальных из возникающих при этом частичек по скоростям оседания суспензий показывает, что их размеры колеблются в пределах от 700 до 3000 Å, что находится, повидимому, в неплохом согласии с упомянутыми выводами, полученными другими путями. Самый же факт пептизации стекол говорит за то, что указанные частички имеют дискретное существование и в самом стекле.

2) По вычислениям автора этого обзора<sup>27</sup> она составляет для кварцевого стекла 12 Å. Для вычисления была использована разность наблюдающейся плотности кварцевого стекла 2,20 и той плотности, которая свойственна кристаллам кристобалитного типа 2,30—2,35<sup>16</sup>. Так как 5% объема стекла приходится, таким образом, на долю трещины, то, принимая форму мозаичных блочков стекла за кубическую и задаваясь линейным их размером 1000 Å, для толщины трещины и находим 12 Å.

Таким образом, многочисленные данные показывают, что кварцевое стекло и сложные силикатные стекла состоят из двухмерных кристаллов, при охлаждении слипающихся друг с другом и с металлическими ионами. Получающиеся таким путем крупные агрегаты имеют примерно одинаковую величину, может быть в силу одинаковых условий их происхождения. Исходя из этих, повидимому, достаточно современных данных, и следовало бы теперь подходить к объяснению известных свойств стекол и к предсказыванию новых фактов.

Недостаток места не позволяет останавливаться здесь на этой практической стороне дела. Можно, однако, настаивать на утверждении, что изложенные здесь простые воззрения позволяют свободно объяснить все известные свойства стекол, в том числе механические, химические, сорбционные, электрические, или, по крайней мере, не приводят к противоречиям ни с одним из известных фактов. Прежние неполные теории стеклообразного состояния имели в этом отношении несравненно меньший успех. Надо поэтому полагать, что дальнейшее развитие воззрений на стекло как на неоднородное твердое тело не только принесет пользу практике, но будет играть существенную роль и при дальнейшем развитии теоретических воззрений на природу твердых тел вообще.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Некоторые подробности относительно Фурье-анализа содержатся в обзоре А. И. Китайгородского, Успехи физич. наук, **19**, 201, 1938. См. также, например, В. Е. Warren, J. Appl. Physics, **8**, 645, 1937.
2. G. Hägg, J. Chem. Phys., **3**, 42, 1935.
3. M. v. Laue, Z. Krist., **82**, 127, 1932.
4. S. B. Hendriks, Z. Krist., **95**, 247, 1936.
5. W. Niuwenkamp, Z. Krist., **90**, 377, 1935.
6. А. А. Лебедев, Труды Гос. оптич. ин-та, **2**, № 10, 1922; **3**, 24, 1924.
7. R. W. G. Wyckoff and G. W. Morey, J. Soc. Glass Techn., **9**, 265, 1925.
8. C. W. Parmelee, G. L. Clark and A. E. Badger, J. Soc. Glass Techn., **13**, 285, 1929; G. L. Clark, Ceram. Ind., **24**, 34, 1935.
9. J. T. Randall, H. P. Rooksby and B. S. Cooper, Z. Krist, **75**, 196, 1930; J. T. Randall, Diffraction of X-Rays and Electrons by Amorphous Solids, Liquids and Gases, London, 1934.
10. J. Lewin and E. Ott, Z. Krist., **85**, 305, 1933.
11. Н. Н. Валенков и Е. А. Порай-Кошиц, Nature, **137**, 273, 1936; Z. Krist., **95**, 195, 1936; см. также А. А. Лебедев, Изв. Акад. наук СССР, сер. физ., № 3, 381, 1937.
12. G. Hartleif, Z. anorg. Chem., **238**, 353, 1938.
13. K. R. Dixit, Physik. Z., **35**, 141, 1934.
14. L. R. Maxwell and V. M. Mosley, Phys. Rev., **47**, 330, 1935.
15. H. Kamogawa, Phys. Rev., **54**, 91, 1938.
16. Н. А. Шишаков, Журнал технич. физики, **5**, 1384, 1935; **7**, 1630, 1937; ДАН СССР, **23**, 787, 1939.
17. F. Matossi, Z. techn. Physik, **18**, 585, 1937.
18. Th. G. Kujumzelis, Z. Physik, **97**, 561, 1935.
19. R. Landenberg, Ann. Physik, **28**, 104, 1937.
20. С. Н. Журков, ЖЭТФ, **1**, 189, 1931; Журнал технич. физики, **4**, 1640, 1934; А. П. Александров и С. Н. Журков, Явления хрупкого разрыва, ГТТИ, 1935.

21. Lord Rayleigh, Proc. Opt. Convention, **1**, 41, 1926.
  22. А. П. Александров, С. Н. Журков и И. П. Янушевский, Журнал технич. физики, **7**, 1111, 1937.
  23. A. Stekal, Glastechn. Ber., **13**, 141, 222, 1935; **15**, 259, 1937; Z. Physik, **103**, 495, 1937.
  24. A. Thum u. H. Oschatz, Metallwirtsch., **13**, 1, 1934.
  25. H. Schardin u. W. Struth, Glastechn. Ber., **16**, 219, 1938.
  26. R. S. Krishnan, Proc. Ind. Ac. Sci., **A 3**, 211, 1936.
  27. Н. А. Шишаков, Журнал технич. физики, **8**, 347, 1938.
  28. T. C. Poulter and R. Wilson, Phys. Rev., **40**, 877, 1932.
-