

Проф. И. Ф. Пономарев.

Стеклообразное состояние и расстекловывание.

I. Два состояния вещества.

Вещества при переходе из расплавленного жидкого состояния в твердое образуют или кристаллы, или аморфную массу в зависимости от свойства вещества и от условий перехода из одной фазы в другую.

При кристаллизации частички вещества занимают в воображаемой нами пространственной решетке строго определенные места—получается *кристаллическое* строение вещества. Частички распределены в пространстве в определенном порядке и *не равномерно* по всем направлениям. Вследствие неравномерного распределения частичек свойства вещества: сцепление, теплопроводность, электропроводность, лучепреломление и др. в различных направлениях различны, напр., кварц, сера, алмаз, метафосфорная кислота— HPO_3 , мышьяковистый ангидрид— As_2O_3 , Sb_2S_3 и т. п.

Когда же вещество при остывании дает аморфную, твердую массу, то частички заполняют все пространство *равномерно*, оставаясь в таком же положении, в каком они находились в жидком состоянии. Поэтому свойства вещества во всех направлениях одинаковы; напр., кварцевое стекло, стекловидная модификация метафосфорной кислоты и мышьяковистого ангидрида¹⁾, ангидрид борной кислоты— B_2O_3 и много других веществ, которые при остывании образуют *стекло*.

Таким образом твердые агрегатные состояния можно разделить на 2 группы:

I *изотропное*—аморфное состояние и

II *анизотропное*—кристаллическое.

Изотропное состояние отличается от анизотропного тем, что все свойства изотропного вещества не зависят от направления в веществе—эти свойства *скалярны*. Часть свойств у кристаллического вещества зависят от направления—они *векториальны*.

Изучению стеклообразного состояния уделяется мало внимания сравнительно с другими работами в области изучения свойств твердого тела, которые, впрочем, также не многочисленны²⁾. Препятствием служит трудность исследований в области стекол и неопределенность понятия—*что такое стекло*.

II. Стекло.

Обыкновенно стеклом называют сплав, застывший в аморфном состоянии. Другие свойства стекла: раковистый излом, хрупкость, прозрачность, блеск и поверхностные свойства—не являются такими характерными, как *аморфное строение стекла*. Однако не все вещества с аморфным строением являются стеклами. Типичными аморфными веществами являются также *студни*, которые обладают некоторыми свойствами, общими со стеклами, но отличаются от них по содержанию воды и по структуре—ячеистой, губкообразной и т. п.³⁾

Характерными свойствами стекла являются:

1) способность к переохлаждению, 2) вязкость, 3) постепенный переход из жидкой фазы в твердую и обратно, 4) большой запас энергии, чем у веществ кристаллических: а) удельный объем выше, удельный вес ниже, в) теплоемкость больше, с) теплота растворения больше.

¹⁾ Д. И. Менделеев.—Основы химии (1906 г.) стр. 683 и 688.

²⁾ Б. П. Вейнберг.—Задача физики твердого тела. Ж. Р. Ф. Х. О. (1913). XLV. Физ. отд. Вып. 2 стр. 67.

³⁾ J. M. van Bemmelen. Zeiff. f. anorg. Chemie 18, 14, 23, 85, 30, 279.

Кроме обычного стекла, которое состоит из кремнезема, сплавленного с различными окислами, имеется ряд других соединений, которые находятся в стеклообразном состоянии: ангидрид борной кислоты — B_2O_3 и соли борной кислоты — бораты, фосфорная кислота и соли ее — фосфаты, серная кислота при низкой температуре ¹⁾, ряд органических соединений: бетол, пиперин, смолы, клей, канифоль, канадский бальзам и др.

Г. Тамманн исследовал 153 вещества и из них 59 веществ или 38% можно было получить в стеклообразном состоянии ²⁾.

Зависимость от химического состава.

Большую склонность образовать стекло имеют вещества, обладающие *высокой валентностью*, как анионы, так и катионы. Стекло дают преимущественно следующие анионы:

силикаты	SiO_3^{III} ,	фосфаты	PO_3^{III} ,
бораты	BO_3^{III} ,	ванадинаты	VO_4^{III} ,

В солях наблюдается такая зависимость: с повышением валентности катиона и аниона *увеличивается склонность к переохлаждению и к образованию стекла*. Так, метабораты K и Na легко кристаллизуются; метабораты Ca и других двувалентных металлов дают стекло. Силикаты двувалентных металлов кристаллизуются легко, напр. волластонит — $CaSiO_3$, авгит — $(CaMg)SiO_3$; а силикаты глинозема кристаллизуются гораздо труднее.

Для органических соединений Тамманн ³⁾ наблюдал следующую зависимость:

1) присутствие гидроксильных групп благоприятствует образованию стекол, и с увеличением числа OH увеличивается склонность к образованию стекла,

2) Среди ароматических соединений склонность к переохлаждению идет в такой последовательности: больше всего у мета-соединений, затем у орто-соединений и меньше всего у пара-соединений.

Металлы не удается сохранять долгое время ниже температуры плавления в жидком состоянии; количество ядер, образующихся при переохлаждении очень велико; тоже наблюдается и у металлических сплавов; поэтому не удалось осуществить металл в стеклообразном состоянии. Только один металл удалось получить в аморфном состоянии, но он не был вполне чистым. Это — так называемая гремучая сурьма, которая выделяется из раствора $SbBr_3$ при электролизе и содержит несколько процентов брома. Кроме этого не известно среди металлов ни одного, который получался бы в аморфном состоянии в виде компактной массы. Но в 1908 г. Cahen и Olie доказали, что этот взгляд Hergard'a на аморфность сурьмы неправилен ⁴⁾.

Отличие стеклообразного состояния от кристаллического

В зависимости от того, находится ли вещество в стеклообразном (анизотропном) состоянии или в кристаллическом (изотропном), это вещество при одном и том же химическом составе имеет *различный запас энергии* и занимает в пространстве при одинаковой массе различные объемы, т. е. удельные веса данного вещества в обоих состояниях различны ⁵⁾.

Эти свойства выражены кривыми *изотермой* (черт. 1) и *изобарой* (черт. 2.); на этих кривых кристаллическое состояние отмечено сплошной линией, а стеклообразное пунктирной. Изобара ясно рисует тот процесс, который происходит с веществом при охлаждении, когда вещество из жидкой фазы переходит в твердую. Если при таком переходе из одной фазы в другую образуются кристаллы, то при температуре кристаллизации наблюдается резкий скачок

¹⁾ Е. В. Бирон. Ж. Р. Ф. X. O. XXXI. 1899, стр. 171.

²⁾ Г. Тамманн. Ж. Р. Ф. X. O. 1902, часть физ. XXXIV, отд. I стр. 83.

» » Kristallisieren u. Schmelzen 155.

³⁾ Tammann. Zeit. f. Elektrochemie 1904 X. s. 537.

⁴⁾ W. Guertler Metallographie s. 134.

⁵⁾ Хвольсон. Физика III. стр. 316. Тамманн. Kristallisieren und Schmelzen 9, 12.

в свойствах: кристаллы занимают меньший объем, чем жидкость; это сопровождается уменьшением запаса энергии, что выражается выделением «скрытого тепла плавления». Если образуется стекло, то свойства вещества изменяются непрерывно и поэтому кривая для стекла идет выше, чем для кристаллов. Но эти кривые пересекаются в области более низких температур, и после этой точки пересечения кривых плотность стекла может быть больше чем плотность кристаллов.

Штейн, ¹⁾, изучая удельные веса силикатов, наблюдал оба случая, что выражено в следующей таблице:

		Удельные веса:		При обыкновенной температуре плотность Кристаллических метасиликатов выше плотности стеклообразных, исключая Zn SiO ₃ ; у него наоборот. Такое же явление наблюдается и у метаборатов:
		кристаллов	стекла	
Ca	SiO ₃	2,92	2,90	
Mn	SiO ₃	3,58	3,36	
Zn	SiO ₃	3,42	3,86	
Ba	SiO ₃	3,77	3,74	

Запас энергии вещества может быть измерен по теплоемкости и по теплу растворения.

а) Теплоемкость вещества в аморфном состоянии — C' выше, чем в кристаллическом — C'' .

$$C' > C''$$

что было проверено на следующих веществах:

		Теплоемкость:	
		аморфный	кристаллический.
Na ₂	SiO ₃	0,197	0,191
микроклин		0,197	0,185.

в) Тепло растворения у вещества в аморфном состоянии больше, чем у этого же вещества в кристаллическом состоянии, что видно из след. таблицы где приведены также и удельные веса ²⁾.

	Тепло растворения в кал.		Удельный вес	
	аморфн.	кристалл.	аморфн.	крист.
Sb ₂ S ₃	666	631	4,15	4,6
As ₂ O ₃	106,5	12,9	3,682	4,15
Na ₂ PO ₃	+ 22,0	— 10,2	2,496	2,669.

Этим можно объяснить тот факт, что стекло легче растворяется, чем кристаллы. Это было проверено на силикатах; Лемберг еще указывал на значение этого свойства силикатов для геологии. Измерить скорость растворимости вещества в изотропном состоянии трудно, т. к. это явление протекает иначе, чем у кристаллов; оно похоже на то, как переходят в раствор разбухающие вещества—коллоиды.

III. Условия образования стекол.

Для получения вещества в стеклообразном состоянии необходимо, чтобы оно обладало следующими свойствами:

1. большой склонностью к переохлаждению.
2. большой вязкостью,

¹⁾ Stein. Darstellung einiger Silikate [Zeit. f. anorg. Chemie 55. (1907) s. 157]

²⁾ Gammann. Kristallisieren und Schmelzen s. 61.

3. малой самопроизвольной способностью кристаллизации,

4. малой скоростью кристаллизации.

Разсмотрим, как влияет на образование стекла каждое из этих свойств.

I. Переохлаждение.

Охлаждающаяся жидкость при переохлаждении делается непрерывно все гуще и гуще и, наконец, становится твердой, переходя в аморфное твердое тело,—образуя *стекло*. При таком переходе скачков не наблюдается; этот переход жидкости в стекло можно сравнить с тем, как при критической температуре газ и жидкость без перерыва переходят друг в друга, т. е. без изменения объема и без поглощения теплоты¹⁾.

Поэтому на кривой охлаждения стекол нет остановок, которые соответствуют постоянной температуре кристаллизации, как это имеет место у веществ кристаллических (черт. 3, кривая 1—1). Если кристаллизующееся вещество имеет склонность к переохлаждению, но только до некоторой температуры, а потом начинается кристаллизация, то кривая будет иметь мешкообразное понижение перед горизонтальным участком (кривая 2—2), напр., сурьма легко переохлаждается и дает такую кривую.

Если при отвердевании вещества не выделяется достаточно теплоты, чтобы повысить температуру сплава и поддерживать эту температуру все время до тех пор, пока не образуется последний кристалл, то на кривой охлаждения видны два перегиба *a* и *b* (кривая 3—3): верхний перегиб *a* соответствует температуре начала отвердевания—началу кристаллизации; нижний перегиб *b* соответствует температуре конца отвердевания.

Наконец, кривая остывания стекол [кривая (4—4)] имеет *плавный* вид; на ней нет ни остановок, ни переломов, потому что в этом случае при переходе из жидкого состояния в твердое молекулы вещества не занимают в пространстве того определенного расположения, которое присуще их кристаллической форме. При этом переходе не выделяется того количества теплоты, которое должно выделяться при перегруппировке молекул, которое является теплотой кристаллизации и выражается на кривой охлаждения горизонтальным участком.

Молекулы в стекле не имеют того устойчивого положения, какое имеется у молекул в кристаллическом веществе. Они застыли в том положении, в каком они находились в жидкости. Стекло является необыкновенно сильно *переохлажденной жидкостью*, у которой вязкость так возросла, что по своей числовой величине это является уже не вязкостью, а твердостью. Поэтому стекло называют *застывшей жидкостью* или даже твердой жидкостью. Твердое стекло имеет свойства, аналогичные свойствам жидкости, что ясно видно из черт. 1 и 2, где кривая стеклообразного состояния является продолжением кривой жидкого состояния.

Такие *кривые охлаждения* были получены многими исследователями силикатов. Эти кривые обыкновенно и были причиной прекращения дальнейшего изучения силикатных систем при помощи кривых плавкости. По полученным кривым охлаждения, можно было сказать только то, что получается *стекло*; никаких данных, характеризующих изучаемое вещество нельзя было извлечь от этих *плавных* кривых. Пришлось искать другие методы для изучения стекол; метод термического анализа оказался непригодным.

2. Вязкость.

С увеличением переохлаждения жидкости увеличивается вязкость. Кривая вязкости поднимается довольно быстро и имеет непрерывный вид.

Кривая вязкости имеет большое значение для технологии стекла. По ней можно судить о качествах стекла — пригодно ли оно для дутья. Для выдува-

¹⁾ Хвольсон. физика III. стр. 456.

ния стекло должно иметь определенную вязкость. Положим, что на нашей диаграмме эта область величин вязкости лежит между линиями *aa* и *bb*. — Точки пересечения кривых вязкости с линиями *aa* — *bb* укажут между какими температурами возможна выработка стекла. Кривая (1—1) имеющая меньший температурный интервал $t_3 - t_4$ показывает, что это стекло будет хуже для выработки, чем стекло, вязкость которого выражена кривой 2—2 с интервалом $t_1 - t_2$; мастеру будет труднее уловить малый интервал, чтобы закончить все операции, которые необходимы при производстве стеклянных изделий.

3. Самопроизвольная способность кристаллизации.

Наблюдая образование кристаллов при остывании вещества, мы легко можем заметить, что кристаллизация идет *не сразу по всей массе*. Первые кристаллы появляются в отдельных точках массы. И из этих точек идет рост кристаллов, которые затем выполняют весь объем нашего вещества. Такое самопроизвольное зарождение кристаллов зависит от температуры жидкой фазы нашего вещества, зависит от t° переохлаждения, т. е. выше температуры плавления зарождения кристаллов быть не может.

В некоторых случаях это свойство можно измерить и выразить числом. Тамманн предложил такой способ измерения. Вещество, находящееся в узенькой стеклянной трубке с тонкими стенками, нагревают до определенной температуры выше t° плавления и быстро переносят в ванну с температурой ниже t° плавления. В остывающем веществе появляются отдельные кристаллики, которые разрастаются в сферолиты. По образовавшимся зафиксированным сферолитам, или ядрам, как их называет Тамманн, можно сосчитать число образовавшихся центров кристаллизации.

В ванне, где зарождаются кристаллы, трубку держат определенное время, напр., 2 минуты, и затем быстро переносят трубку в другую ванну с низкой t° , при которой центры кристаллизации уже не образуются, а вся оставшаяся жидкость застывает в прозрачное стекло.

Если менять температуру ванны, где зарождаются кристаллы, то можно построить кривую числа ядер. При этих определениях постоянными остаются: время, в течение которого происходит зарождение кристаллов, и температура до которой нагревается жидкость перед погружением в первую ванну. Получаемые числа относим к единице времени — 1 мин. и к единице объема — 1 куб. сант. Откладывая на оси абсцисс t° ванны, где образуются центры кристаллизации — *температуру переохлаждения*, и на оси ординат *количество ядер*, образовавшихся в 1 мин. в 1 куб. см. испытуемого вещества, получаем *кривую числа ядер*. По этой кривой видно, что число ядер растет с t° переохлаждения до определенного максимума и затем быстро падает, приближаясь к нулю ¹⁾.

Количеством ядер можно пользоваться как мерой *устойчивости* переохлажденной жидкости.

Чем больше число ядер, тем больше склонно вещество к перемене своего агрегатного состояния. Согласно кривой числа ядер можно сделать такой вывод, что с повышением переохлаждения устойчивость вещества сначала уменьшается, а потом при дальнейшем переохлаждении значительно повышается.

Возможно, по мнению Тамманна, что значительно ниже точки плавления некоторые вещества более устойчивы в аморфном состоянии, чем в кристаллическом; это на изобаре (черт. 2) выражается тем, что кривая стеклообразного состояния может в твердой фазе иметь точку пересечения с кривой кристаллического состояния и затем идти ниже этой кривой, т. е. объем стекла будет меньше, чем кристалла.

¹⁾ Для силикатов C Doelter, Physikalisch chemische Mineralogie. s. 105 — 108 — 112.

4. Скорость кристаллизации.

Это свойство вещества, также как и способность кристаллизации, проявляется при температурах ниже точки плавления и в зависимости от переохлаждения, выражается кривой, приведенной на черт. 6.

При температуре плавления скорость кристаллизации $= 0$; затем при охлаждении вещества скорость кристаллизации увеличивается, достигая максимума, который на некотором интервале температур остается постоянным, и потом быстро падает, так что в очень переохлажденном веществе скорость кристаллизации практически $= 0$.

Для определения скорости кристаллизации измеряют в миллиметрах рост кристаллов в одну минуту. Для хорошо кристаллизующихся веществ скорость кристаллизации > 3 м.м. в минуту и кривая скорости кристаллизации имеет горизонтальный участок, как показано на черт. 6. Если же скорость кристаллизации < 3 м.м. в минуту, то выделяющееся при кристаллизации тепло так мало, что этот горизонтальный участок на кривой (черт. 6) может превратиться в точку.

Работы Киттля ¹⁾ над скоростью кристаллизации силикатов подтвердили это. Он брал минералы: оливин, лейцит, волластонит, диопсид, гиперстен, нефелин. Кривые скорости кристаллизации получились с острым максимумом. Наибольшее значение у гиперстена было $= 2,5$ м.м. в минуту; наименьшее — у нефелина $= 0,4$ м.м. в минуту.

Для *стекол* эти величины не определялись. Можно подсчитать приблизительно «среднюю» скорость кристаллизации стекла за тот промежуток времени, когда при соответствующих температурах в течение охлаждения стекла оно кристаллизовалось. Возьмем для примера обычное известково-натровое стекло, близкое по составу к формуле



Такое стекло часто варят на заводах для производства оконного стекла и посуды; в виде небольшой примеси в таком стекле имеются FeO и Al_2O_3 , в сумме около 2%.

Стекло, выпущенное из ванны в яму, стынет около 3-х суток. Можно допустить, что область температур, когда происходила кристаллизация, длилась около 50 часов, т. е. $50 \times 60 = 3000$ минут. За это время из центров кристаллизации вырастают сферолиты, радиусом в 5—10 м/м.

Отсюда скорость кристаллизации стекла приблизительно $= \frac{5}{3000} - \frac{10}{3000}$, т. е. от 0,0017 до 0,0033 м.м./мин.

Как образуется стекло? На черт. 7 представлены кривыми условия, когда при охлаждении из сплава мы получаем кристаллы, и когда — стекло. Если максимум самопроизвольной способности кристаллизации на кривой 3—3 лежит в одной области температур с максимумом кривой скорости кристаллизации 2—2 и совпадает с областью малых вязкостей, что видно по кривой 1—1, то образуются кристаллы.

Если же кривая самопроизвольной способности кристаллизации 4—4 имеет слабо развитый максимум и пересекает кривую скорости кристаллизации в ее минимальных значениях, то при достаточно быстром охлаждении не образуются центры кристаллизации, и мы получаем стекло.

Возможность появления кристаллов и их роста лежат при таких температурах, при которых вязкость, изображенная кривой 1—1, быстро достигает очень больших значений — вещество становится твердым; а в твердом состоянии кристаллизация не возможна при обычных условиях.

¹⁾ E. Kittl—Zeit. f. anorg. chemie. 77. s. 347 (1912).

IV. Метод принудительной кристаллизации стекла.

При рассмотрении условий образования стекол ясно видно, как велики трудности при термическом анализе веществ, дающих при застывании стекло.

Отыскивание этой наиболее выгодной температуры появления центров кристаллизации и их роста чрезвычайно утомительно — необходимо сделать много испытаний. Пробовали прививать кристаллы стеклу, чтобы ускорить его кристаллизацию; и это мало облегчает.

В Геофизическом Институте Карнеги (Вашингтон) была проделана громадная работа по кристаллизации стекол с целью исследования таких систем.

Разработанный мною метод очень упрощает нахождение этой наиболее выгодной температуры и дает возможность, поэтому, исследовать системы, дающие при застывании стекло.

Печь, применяемая для этого, изображена на черт. 8; она также, как и самый метод, очень проста. Делают ее из асбестового картона, который слепляется замазкой из жидкого стекла с глиной. В передней стенке печи делается отверстие, через которое вставляется пробирка из тугоплавкого стекла, покоящаяся на полочках из асбестового картона. В пробирку вставляется платиновая лодочка, в которую вливают предварительно расплавленное вещество.

Платиновая лодочка нагревается газовой горелкой с одного конца так, что в этом конце температура выше температуры плавления исследуемого вещества, а в холодном конце вещество застывает в стекло; и в таком состоянии находится лодочка во все время опыта.

Вдоль лодочки *устанавливается постоянное падение температур*, что выражено кривой *a* на чертеже 9. Таким образом, в лодочке сама собой осуществляется та наиболее выгодная для кристаллизации температура, которая с таким трудом отыскивается по методу закалки или иным путем.

Появляются центры кристаллизации, и образовавшиеся затем ядра растут по направлению к своим концам лодочки с находящимся в ней веществом. На холодной стороне рост кристаллов прекращается там, где с понижением температуры скорость кристаллизации быстро падает и становится совершенно незаметной. По направлению к горячему концу лодочки кристаллы растут в этой вязкой сиропообразной жидкости до тех пор, пока не достигнут области с температурой, соответствующей *равновесию между кристаллами и сплавом*; и затем резко образовавшаяся граница между закристаллизовавшейся частью и жидкостью не передвигается более. Можно укоротить время достижения этой границы. Для этого передвигаем газовую горелку ближе к кристаллам, илидвигаем вглубь платиновую лодочку с веществом. Часть образовавшихся кристаллов плавится, и через короткое время — достаточно 15 минут — граница равновесия между жидкой и кристаллической фазами снова устанавливается. Спускаем спай термоэлемента в жидкость на границе кристаллов и измеряем температуру, которая, как температура равновесия между жидкой и кристаллической фазами, является *температурой плавления* нашего вещества.

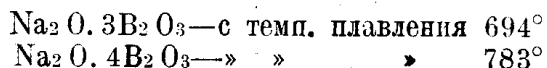
Метод принудительной кристаллизации был проверен на Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ по кривой охлаждения, о чем сказано более подробно в моей работе «*Кислые бораты натрия*». [Ж. Р. Ф. Х. О-ва XLIX. 1917 год, вып. 3—4 стр. 235]. После этого были обследованы следующие системы, дающие стекло.

V. Исследование систем.

1. Система $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$.

На этой системе впервые был применен описанный метод принудительной кристаллизации стекол. Полученные данные температур плавления промежуточных между бурой и ангидридом борной кислоты смесей выражены на

кривой плавкости (черт. 10) Два максимума С и Е на этой кривой соответствуют двум открытым таким способом химическим соединениям.



Между ними, бурой и $\text{В}_2\text{O}_3$ имеются три минимума.

В—с	темпл. плавления	580°
D—	»	658°
F—	»	582°

Температура плавления одного компонента этой системы—*буры* была довольно точно установлена по принудительному способу кристаллизации и на основании кривой охлаждения; она $= 732^{\circ}$. Температуры плавления $\text{В}_2\text{О}_3$ установить пока не удалось, потому что смеси с высоким содержанием $\text{В}_2\text{О}_3$ требовали большое количество времени на достижение границы равновесия между кристаллами и жидкой фазой, так напр. для последней смеси с 64,5% избыточного $\text{В}_2\text{О}_3$ потребовалось непрерывно нагревать в течение суток, а появление первого ядра наблюдалось через 10 часов, в то время как для *буры* первое ядро появлялось через 15 минут, а через 50 минут устанавливалась граница.

Смесь с 90% избыточного V_2O_5 нагревали непрерывно в течение 3-х недель; в вязкой части сплава образовались кристаллы. Чрезвычайно интересно отметить, что V_2O_5 не удавалось до сих пор закристаллизовать, но по этому методу можно было подойти очень близко к кристаллизации V_2O_5 , т. к. полученные кристаллы содержали, вероятно, всего лишь 3% Na_2O .

Таким образом, прежнее мнение, что ангидрид борной к-ты не может быть получен в кристаллическом состоянии можно считать опровергнутым. По способу принудительной кристаллизации можно закристаллизовать всякое стекло; разница будет только во времени, в течение которого придется подвергнуть нагреву стекло.

Образовавшиеся кристаллы были подвергнуты микроскопическому обследованию. Чистая бура кристаллизовалась в звездовидных сферолитах. Сплавы с 5 до 10% избыточного $\text{В}_2\text{О}_3$ кристаллизовались в виде табличек с насаженной пирамидой (черт. 11, а). Сплавы, соответствующие ветви ВСД на кривой равновесия (черт. 10), кристаллизуются также в виде табличек, с заостренными краями (—е); сплавы, соответствующие ветви ДЕГ, выделяли кристаллы с грубообразной формой—с.

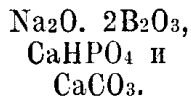
Сопоставляя эти данные, делаем заключение, что в разбираемой системе мы имеем непрерывный ряд смешанных кристаллов. На кривой равновесия имеются два ясно выраженных максимума; состав смесей при этих максимумах соответствует закону простых кратных отношений между компонентами, так что эти оба вида кристаллов σ и σ' можно рассматривать как принадлежащие двум различным соединениям. Кривая в минимумах имеет плавный переход; что соответствует смешанным кристаллам, а не острый излом, характерный для эвтектики.

2. Система $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

Первая система явилась началом ряда исследований в области сплавов, которые дают при остывании стекла. Работа была проделана в лаборатории проф. Таммана в Гёттингене.

В Томске удалось приступить к исследованию намеченных систем с целью выяснить вопрос, что такое стекло.

Исходными материалами для данной системы служили кальбаумовские препараты:



Из них были приготовлены 4 смеси, которые, согласно стехиометрического расчета, давали после сплавления следующие точки для системы:

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$		Температура плавления	
	100% 0%		732°
1	95% + 5%	—	655°
2	90% + 10%	—	475°
3	85% + 15%	—	575°
4	80% + 20%	—	640°

Смеси были расплавлены в платиновом тигле и были вылиты в платиновую лодочку, которую помещали в печь, так что нагревался пламенем газовой горелки только один конец этой лодочки.

Порядок смешивания, обыкновенно был таков: в расплавленную буру высыпали CaCO_3 и, после окончания выделения пузырьков CO_2 добавляли CaHPO_4 . Фосфат растворяется медленно; смеси плавилась 3—4 часа, пока не исчезали последние белые крупинки CaHPO_4 .

Получающееся стекло 2-х первых смесей было довольно жидким—легко выливалось из тигля. Стекло было молочно белого цвета, и цвет был гуще с увеличением содержания CaHPO_4 .

Температура плавления измерялась термоэлементом после того, как была достигнута резко образовавшаяся граница между кристаллами и жидкой фазой.

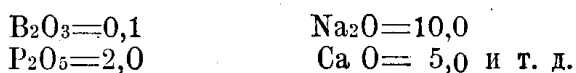
Центры кристаллизации появились довольно быстро через $1/2$ — $3/4$ часа у первых 2-х смесей:

с 95% буры и
90% „

а граница между жидкой фазой и кристаллами достигалась в течение 4—5 часов. Для смесей с большим содержанием $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ требовалось 8—10 часов нагрева, и сплавы этих смесей имели гораздо большую вязкость.

Кривая плавкости системы $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ дает резкий и очень интересный минимум (черт. 12). При сплавлении 90% буры, которая имеет температуру плавления 732°, с 10% трехкальциевого фосфата, температура плавления, которого не определялась, но, вероятно, высока, образовалась смесь с темпер. плавления 475°; на 275° понизилась температура плавления при добавке высокоплавящегося компонента.

Коэффициент расширения получающихся стекол не высок, потому что эти стекла, остывая на платиновой крышке в виде тонкого слоя, почти не давали трещин даже при быстром охлаждении. Это вполне согласуется с данными Винкельмана и Шотта, которые выразили определенными числами зависимость между коэффициентом расширения и химическим составом стекла:



Полученные результаты имеют большой интерес для глазурей и в особенности для разрешения вопроса о бессвинцовых глазурах. Свинцовые глазури ядовиты, в особенности, в том виде, как их применяют при производстве гончарных изделий, которые являются обычно кухонной посудой. Свинцовая глазурь от

действия различных органических кислот растворяется; свинец, переходя в пищу, производит медленное отравление организма, что сказывается не скоро. Свинцовому вопросу в керамике посвящена большая литература. В некоторых странах были выработаны законы, регулирующие применение свинца в глазурах.

К исследованным смесям прибавляли небольшие количества SiO_2 . От этой добавки значительно повышалась вязкость сплава и температура плавления.

3. Система $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Смеси буры и глинозема (кальбаумовские препараты) сплавляли в платиновом тигле до полного растворения. Полученный жидкий сплав выливали в платиновую лодочку около 12 сант. длиной; вставляли лодочку в печь, и подвергали нагреванию по описанному выше методу.

В сплавах с небольшим содержанием Al_2O_3 кристаллизация начиналась довольно быстро—через 2—3 часа; образование резкой границы между расплавленной частью и закристаллизовавшейся достигалась через 6—8 часов нагревания; после чего измеряли температуру термоэлементом обычным путем, как описано в методе принудительной кристаллизации стекол.

Полученные данные приведены в таблице и выражены кривой плавкости (черт. 13), где на оси ординат отложены измеренные температуры равновесия между закристаллизовавшейся частью и расплавленной, а на оси абсцисс—молекулярные %/о компонентов глинозема и буры.

Al_2O_3 молекулярные %/о	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ %/о	Температура плавления.	На полученной кривой мы имеем 1 минимум и 1 максимум. Особенно интересен первый ми- нимум при 5% Al_2O_3 с темпера- турой плавления $=400^\circ$, на 332° ниже температуры плавления ра- створителя—буры—от прибавле- ния такого тугоплавкого вещества, как глинозем.
0	100	732°	
2	98	545°	
5	95	400°	
7	93	618°	
10	90	640°	
12	88	540°	
15	85	490°	

Кроме этих сплавов был еще приготовлен сплав с 50% (молекулярными) Al_2O_3 , следовательно по составу соответствующей формуле: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Для получения однородного сплава потребовалось очень длительное нагревание—больше 20 часов. Получилось после остывания прозрачное блестящее стекло, которое имело такой небольшой коэффициент расширения, что стекло при многократном расплавлении на паяльной горелке и очень быстром остывании в платиновом тигле *не давало трещин*, как будто, обладая одинаковым коэффициентом расширения, как и платина.

Стекло является довольно стойким по отношению к воде и кислотам и представляет большие затруднения при удалении со стенок платиновой посуды, даже если стекло имеет тонкий слой—напр., когда застывает растекшаяся по стенке капля сплава.

Подготовка сплавов и измерения температур были произведены *К. Б. Поплавским*.

VI. Расстекловывание или кристаллизация стекла.

При медленном охлаждении расплавленного стекла из него выделяются кристаллы. Это явление в технике носит название *зарухания* стекла.

Зарухание стекла было предметом исследования многих ученых. Берцелиус определял его как процесс физического изменения в состоянии стекла, подобно тому, как ангидрид мышьяковистой кислоты из стекловидной массы перехо-

дит со временем в непрозрачную белую. Пелуз (Pelouse) держится такого же мнения на основании своих анализов, которые показали, что большой разницы между выделившимися из стекла кристаллами и остальной массой нет.

Дюма (1830 г.) допускал образование в стекле *определенных силикатов*, температура плавления которых выше, чем у окружающей аморфной массы стекла. По составу эти силикаты отличаются от остальной массы. На основании своих анализов Дюма нашел, что кристаллы зарухшего стекла содержат менее щелочей, чем незарухшая часть. Поэтому выделение кристаллов Дюма пытался объяснить улетучиванием при плавке стекла щелочей—видя в этом условие, благоприятствующее переустройству стеклянного сплава.

Дальнейшие исследования расстекловывания были основаны на изучении плавкости силикатных систем, применяя правило фаз. Но исследования в этом направлении значительно затруднены тем, что в стекле мы имеем дело с много-компонентной системой; а в большинстве изученных систем число компонентов редко превышает три.

Кроме того, самым главным препятствием являются основные свойства стекла.—1) резко выраженная способность к переохлаждению, 2) слабо выраженная способность самопроизвольной кристаллизации и 3) очень малая величина скорости кристаллизации. Поэтому кристаллизация стекла происходит обычно только *при очень медленном остывании*, что и имеет место, когда стынут большие массы стекла.

Если стекло при выработке или при повторном нагревании выделяет кристаллы, мы имеем дело с плохим стеклом. В то короткое время, когда идет выработка стекла и его закалка, охлаждение, не должно появляться видимых центров кристаллизации. Этому требованию в особенности должно удовлетворять *оптическое* стекло, которое подвергается очень медленному охлаждению иногда в течение недели. Другие сорта стекол за это время зарухают, что и происходит, когда гасят печь и выпускают стекло из ванны, или из горшков. При таком медленном охлаждении вместе с переохлаждением увеличивается скорость кристаллизации, что выражено кривой (рис. 6)—Температура максимальной способности кристаллизации лежит у стекол ниже, чем область температур с наибольшей скоростью кристаллизации,—что изображено на черт. 7.

Переходя постепенно от высоких t° к низким, мы попадаем сначала в область с малым количеством образовавшихся самопроизвольно центров кристаллизации, из которых и начинают расти кристаллы, пока скорость кристаллизации имеет достаточную величину. При низких t° образуются новые центры кристаллизации, но скорость кристаллизации так мала, что кристаллы не растут—их не видно. Поэтому при расстекловывании наблюдается такая картина: из отдельных немногих мест в стекле лучеобразно растут кристаллы; эти агрегаты в виде шаров называются сферолитами, они иногда достигают большой величины—до 6 см. Поэтому верхние слои выпущенного стекла застывают в прозрачное стекло, а чем глубже, тем больше сферолитов, и самые низкие слои застывают в сплошную массу.

При переходе стекла в кристаллическое состояние увеличивается удельный вес. Напр., по определениям:

Kersten'a	уд. в. стекла—2.66,	уд. в кристаллов—2.77
Terreil'a	„ „ „ 2.724	„ „ „ 2.824.

Геологи полагали, что при расплавлении силикатов происходит уменьшение объема. Это видимо не соответствует действительности ¹⁾. Кристаллы имеют большую твердость, чем стекло и они устойчивее по отношению к химическим реагентам, чем стекло. Кристаллы размягчаются при t° значительно

¹⁾ Tammann. Kristallisieren u. Schmelzen. s. 48.

более высокой, чем стекло. Силикатные системы чаще всего дают смешанные кристаллы; которые по составу мало отличаются от некристаллической части. Это подтверждается следующими анализами:

	I		II		III		IV	
	крист.	стекло	крист.	стекло	крист.	стекло	крист.	стекло
SiO ₂	55.85	56.84	58.65	59.33	63.79	64.39	62.3	62.5
CaO	24.14	21.15	15.18	14.13	13.38	12.81	22.7	21.3
MgO	7.63	6.37	0.31	0.35	0.61	0.73	8.4 (?)	5.6
Na ₂ O	8.47	8.69	9.97	9.70	9.76	9.78	} 0.9 (?)	5.5
K ₂ O	0.68	0.40	1.03	1.36	1.52	1.45		
Al ₂ O ₃	2.22	3.64	7.22	7.69	7.73	7.42	2.5	2.1
Fe ₂ O ₃	1.06	2.59	2.63	1.89	1.39	1.39	3.2	3.0

I — Terreil—Dinglers Polytechn. Journ 148. 58.

II — Schwarz. — " " 205. 422.

III — Groger. — " " 142. 297.

IV — Peligot.—Bulletin de la Societé d'Encouragement. 1874. p. 342.

Из приведенных анализов видно, что выделяется не простое соединение, а в продукт расстекловывания входят все компоненты стекла. Эти продукты расстекловывания технических стекол представляют из себя смешанные кристаллы, по составу почти не отличающиеся от стекла. Принимая во внимание свойство смешанных кристаллов—как твердого раствора—однообразное смешение составных частей, можно предположить, что лучшими стеклами являются те, которые при расстекловывании дают кристаллы, не отличающиеся по составу от остальной массы.

Очень интересными являются кристаллические выделения при расстекловывании стекла из ванны на Знаменском заводе. В стекле образуются призматические шестигранные пластинки с правильными и резкими очертаниями контуров (черт. 14.). На других заводах в Европейской России мне пришлось наблюдать только *сферолиты*, образованные из иглообразных кристаллов. По своему составу стекло Знаменского завода относится к разряду обычных стекол, выражаемых формулой Na₂O. CaO. 6SiO₂.

20 марта 1921 г. я применил способ принудительной кристаллизации стекла в заводском масштабе, поставив кристаллизаторы из ванны. Через 24 часа было уже замечено появление кристаллов. Через 48 часов опыт был кончен. Стекло остудили в закалочной печи. В стекле образовались слои таких же шестигранных призм, как при остывании выпущенного стекла, только менее резко выраженных и мелких. Волнообразное распространение этих кристаллов зависит как будто оттого, что стекло, которое брали из ванны, будучи вязким, в виде волн распределялось в лодочке. Стекло Знаменского завода отличается от других тем, что для варки берется не мел, а мрамор. Возможно, что и песок имеет значительное влияние, т. к. имеет примеси. Так как химический анализ сырых материалов на Знаменском заводе не производится, то далее приводится приблизительный расчет состава стекла из ванной печи упомянутого завода.

Состав: песка	25	пуд.	100 — SiO_2
Мрамора	7	»	28 — CaCO_3
Сульфата	$9\frac{1}{2}$	»	38 — Na_2SO_4
Опилок	$11\frac{1}{2}$	»	166

$$\text{SiO}_2 = 100 = 100 = 75.6\% \quad \text{весовых}$$

$$\text{CaO} = 28 \cdot \frac{56}{100} = 15.7 = 11.8\% \quad \text{»}$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 38 \cdot \frac{43.7}{100} = \frac{16.6}{132.3} = \frac{12.6\%}{100.0\%} \quad \text{»}$$

$$\text{SiO}_2 = 75.6/60 = 1.26 \cdot 4.75 = 6$$

$$\text{CaO} = 11.8/56 = 0.212 \cdot 4.75 = 1$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 12.6/62 = 0.203 \cdot 4.75 = 0.965, \text{ итак}$$

$$0.965 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2.$$

Для исследования условий образования кристаллов необходимо:

I произвести химический анализ стекла и кристаллов. Чтобы отделить кристаллы от стекла можно действовать HF , которая будет быстрее растворять стекло — кристаллы останутся:

II определить удельный вес стекла и кристаллов.

III Обратить внимание на сросшиеся ветви кристаллов, которые имеют определенное направление.

Ле-Шателье ¹⁾ указывает любопытный случай расстекловывания хрусталя, который произошел во время германского нашествия в Вассарат. В это время в печах была оставлена при 1350° натронная смесь, для приготовления хрусталя, называемая «quinquet», предназначенная для освещения.

Во время 20-ти дневной оккупации немцами t° спустили до 800° . Но после ухода немцев заметили, что надо остановить печь для ремонта и остудили ее совершенно. Хрусталь оказался расстекловывшимся. Образовались кристаллы SiO_2 низкого уд. веса, — тридимит, в виде гексагональных табличек необычных размеров.

Это впервые наблюденное расстекловывание хрусталя. Раньше расстекловывание наблюдали только у известных стекол, предполагая что выделяется волластонит.

Попытки воспроизвести этот опыт были безуспешны; он требует особых условий медленного охлаждения при низкой t° .

Следует заметить, что тридимит образовался в Na — хрустале. В K — хрустале он не образовался. С Li кристаллизация идет еще легче. Здесь видна зависимость кристаллизационной способности от атомного веса. $\text{Li} = 7.03$, $\text{Na} = 23.05$, $\text{K} = 39.15$.

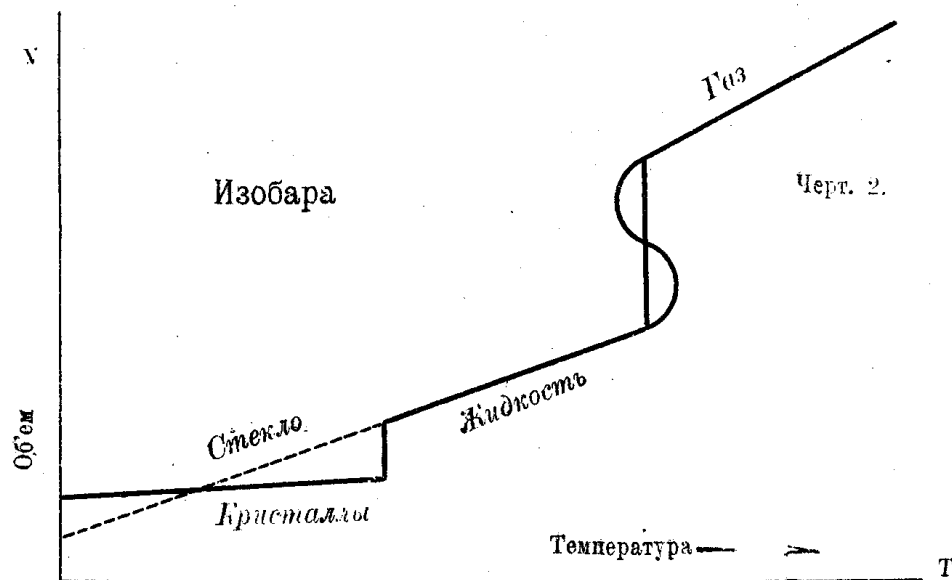
Этот опыт указывает еще на то, что выше 800° устойчив тридимит, ниже 800° — кварц, а кристобалит имеет только временную устойчивость.

VII. Теория стекла.

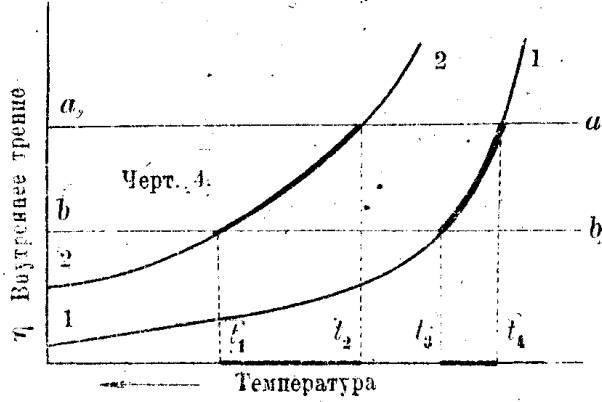
Основываясь на изложенных физико-химических определениях я считаю, что стеклом следует назвать такое вещество, не зависимо от химического состава, которое, кристаллизуясь из расплавленной магмы, дает кристаллы такого же химического состава как и магма. Если при выделении кристаллов, как напр. в металлах, многих солях происходит разделение вещества на кристаллы одного состава и магму другого состава, то мы имеем дело не со

¹⁾ Academie des Sciences. Séance du 5 juin 1916

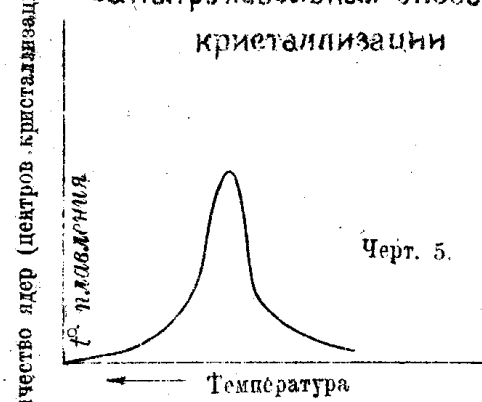
К статье И. Ф. Пономарева
 „Стеклообразное состояние и расстекловывание“



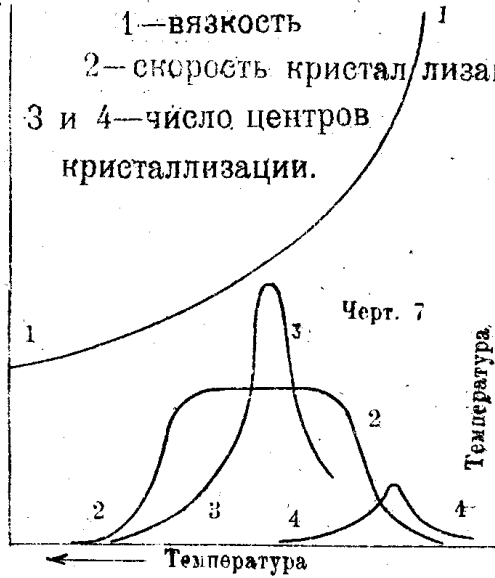
Кривые вязкости стекла



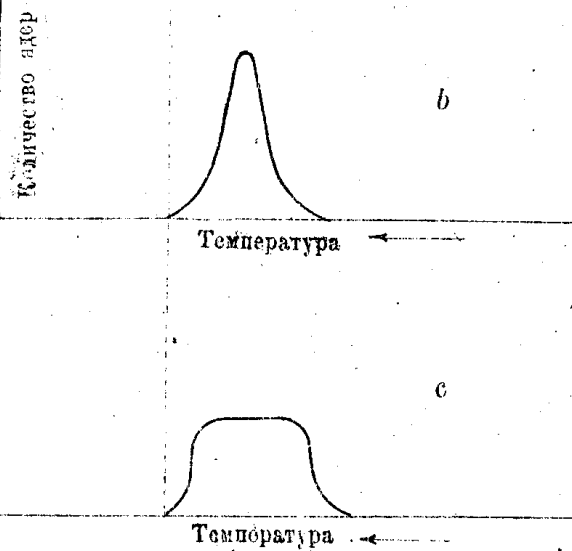
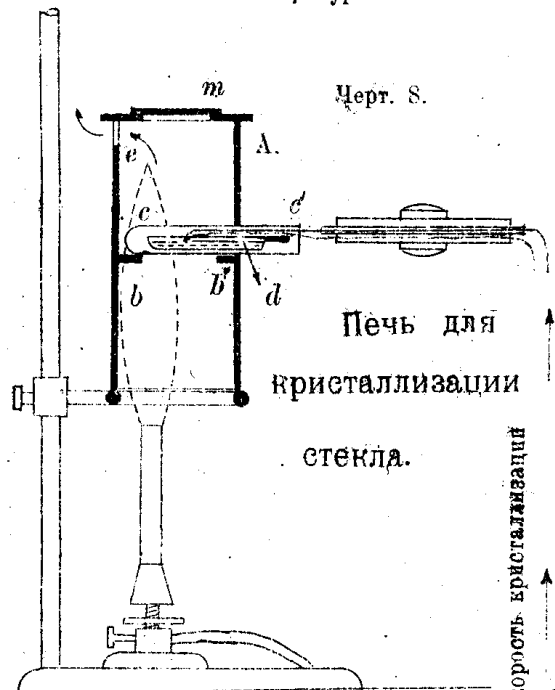
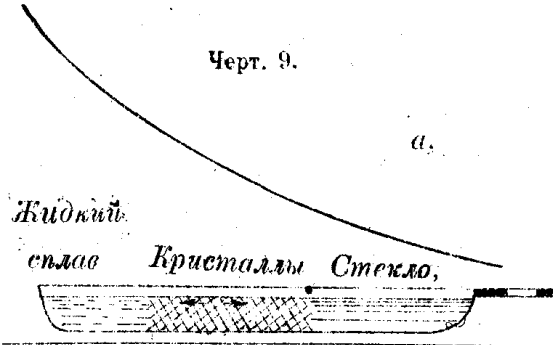
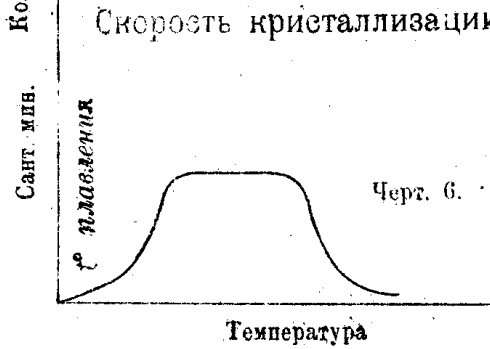
Самостоятельная способность кристаллизации



1—вязкость
2—скорость кристаллизации
3 и 4—число центров кристаллизации.

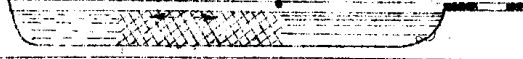


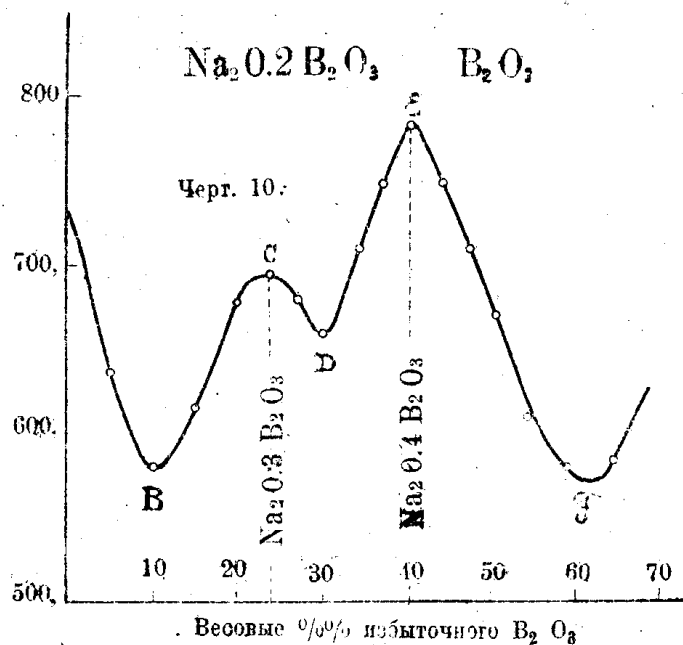
Скорость кристаллизации



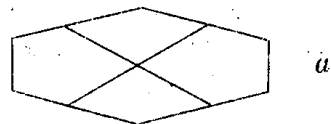
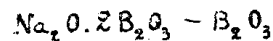
Жидкий

сплав Кристаллы Стекло,

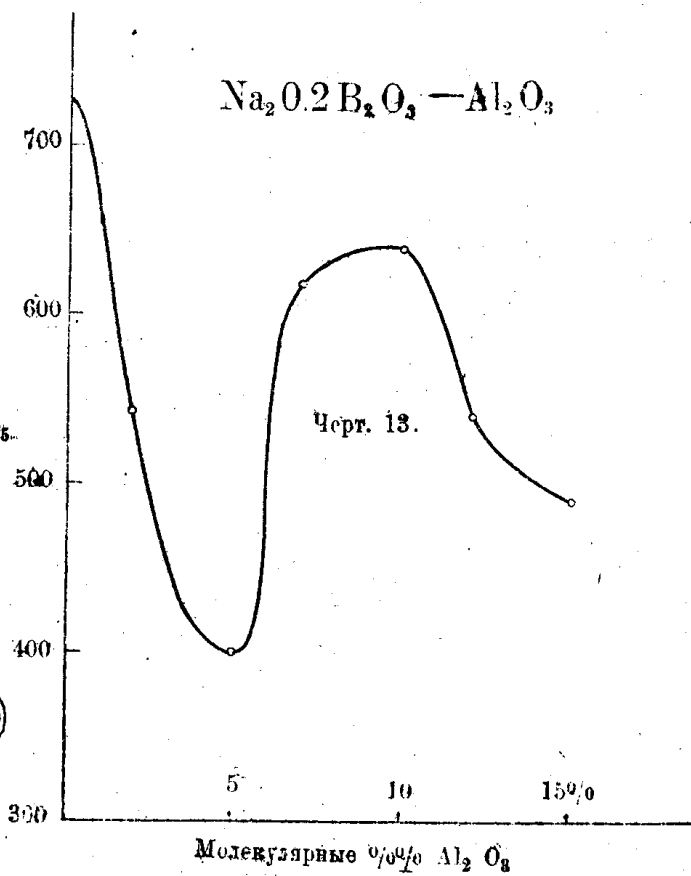
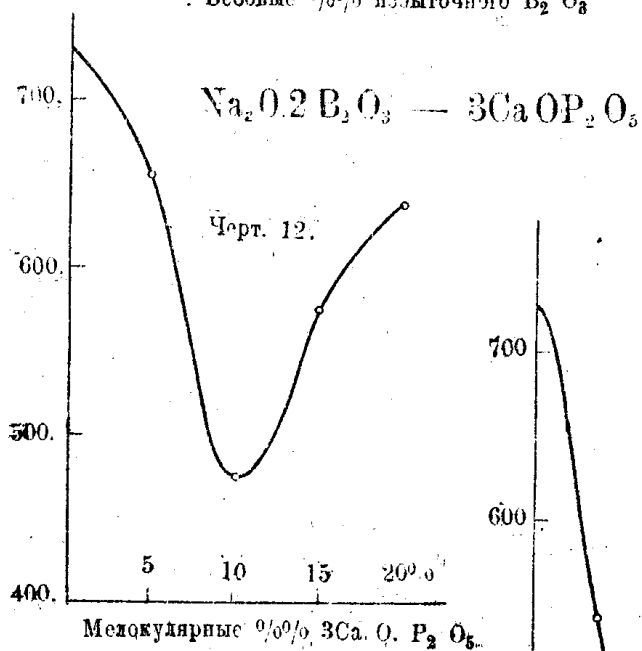
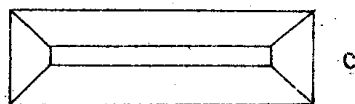




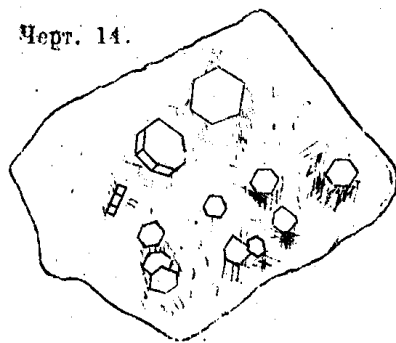
Кристаллы систем



Черт. 11



Черт. 14.



стеклом, хотя бы внешние признаки его были похожи на стекло. Такие вещества правильнее называть *стекло-подобными*.

К такому теоретическому определению я подошел, основываясь главным образом на следующих свойствах:

1. Состав выделяющихся кристаллов при стекле одинаков с остальной расплавленной массой.

2. Температура плавления выделяющихся кристаллов с изменением состава массы изменяется; если бы составы кристаллов и стекла были разные и кристаллы, как в металлических сплавах, выделялись бы одного и того же состава из разных смесей, принадлежащих к одной ветви кривой плавления, то температура плавления кристаллов этих смесей должна была быть *одинакова*.

Считая это теоретическое определение первым приближением к точной, научной характеристике стекла, до сих пор отсутствовавшего, надеюсь, что дальнейшие работы внесут еще большую определенность в эту весьма интересную и важную для техники область.
