

К. А. Костаян

Связь между диаграммой равновесия и физико-химическими свойствами стеклообразных систем

Основной задачей физико-химии стекла является установление связи между физико-химическими свойствами стекла и его составом. Предполагалось, что свойства стекла аддитивно слагаются из парциальных свойств отдельных окислов, составляющих стекло. Работы Шотта и Вилкельмана, Инглиша и Тернера и др. посвящены нахождению значе- ний парциальных свойств компонентов стекла*. Однако впослед- ствии выяснилось, что аддитивность свойств стекла остается в силе лишь в очень ограниченном интервале изменения состава стекла и что зависимость свойств стекла от его состава более сложная и яв- ляется определяющим фактором. Это обстоятельство говорит о том, что стекло не является простой смесью окислов и что между ком- понентами стекла существует определенное взаимодействие, чем и обусловлены свойства стекла. Следовательно, связь между свойством и составом стекла тесно связана с его строением.

Более строгое научное исследование с целью выяснения связи между физико-химическими свойствами стекла и его составом следует осуществить методом физико-химического анализа. Физико-химиче- ский анализ жидких и твердых систем дает возможность не только установить физико-химическую характеристику данной системы, но и является мощным оружием для исследования строения твердых тел, жидкостей и растворов. Основоположником современного физико-хи- мического анализа является великий русский ученый Д. И. Менде- леев [34]. Еще в 1887 г. в своем классическом труде «Исследование вод- ных растворов по удельному весу» он показал связь между химиче- ским свойством данной водной системы и ее составом. Эти работы Д. И. Менделеева легли в основу его теории о строении растворов. Благодаря Н. С. Курнакову и его школе физико-химический анализ в настоящее время является самостоятельным разделом общей химии и служит для разрешения не только теоретических, но также и много- численных практических вопросов [35, 36].

Физико-химический анализ стеклообразных систем имеет боль- шое теоретическое значение как для установления связи между

* Детальному исследованию парциальных свойств отдельных компонентов стекла посвящены работы А. А. Ансена [1].

свойствами стекла и его составом, так и для исследования структуры стеклообразного состояния. Как известно, в настоящее время существуют, в основном, две теории строения стекла [2, 3, 7]— кристаллолитная теория и теория непрерывной беспорядочной сетки. Однако рентгеноструктурный анализ, который является основным экспериментальным средством для проверки этих теорий, не дает однозначного решения вопроса о том, существуют ли кристаллолиты в стекле или стекло состоит только из непрерывно-беспорядочной сетки ионов. Как отмечает А. А. Лебедев, для построения достаточно обоснованной и полной картины строения стеклообразного состояния необходимо сочетание данных рентгеноструктурного анализа с данными физико-химических методов исследования.

Необходимо отметить, что многие зарубежные ученые скептически относятся к применению физико-химического анализа для изучения стеклообразных систем. Так, например, Морей, рассматривая физико-химические свойства некоторых жидких и стеклообразных систем, пишет: "...очевидно, что сделанные заключения (о существовании связи между диаграммой равновесия и физико-химическими свойствами— К. К.) не оправдываются на результатах эксперимента, на котором они основаны" [4]. Точку зрения Морей разделяют Престон, Тернер и многие другие зарубежные ученые.

В последние годы советскими учеными накоплен значительный материал по исследованию физико-химических свойств стеклообразных систем. В этом направлении особенно следует отметить работы школы И. В. Гребенщикова, К. С. Евстропьева и его сотрудников, а также других ученых, которые заложили основу физико-химического анализа стеклообразных борных и силикатных систем.

Целью физико-химического анализа стеклообразных систем является обнаружение сингулярностей* на кривых свойство-состав, что указывает на наличие в стекле структур, отвечающих определенным химическим соединениям. Так, например, для целого ряда бинарных стеклообразных систем, диаграмма плавкости которых имеет простую эвтектику, логарифм вязкости (или электропроводности) может выражаться уравнением:

$$\lg \eta = a + bc, \quad (1)$$

где c — содержание компонента в мол. %, a и b — постоянные. Если между компонентами образуется определенное химическое соединение, то зависимость $\lg \eta$ (или $\lg \sigma$) от состава выражается двумя прямыми, пересекающимися в точке, соответствующей составу соединения.

Для систем, диаграмма которых имеет простую эвтектику, вязкость (или электропроводность) смеси, состоящей из x долей одного

* В отличие от сингулярных точек, следуя А. А. Анпену, под „сингулярностью“ мы будем подразумевать наличие на кривых свойство-состав тех или иных особенностей (максимумы, минимумы, перегибы и пр.).

компонента и $(1-x)$ долей второго компонента, вычисляется по формуле:

$$\eta = \eta_1^x \cdot \eta_2^{(1-x)} \quad (2)$$

или

$$\lg \eta = x \lg \eta_1 + (1-x) \lg \eta_2. \quad (3)$$

где η — вязкость смеси, а η_1 и η_2 — вязкости чистых компонентов.

Известно, что

$$\lg \eta = a + \frac{b}{T}; \quad \lg \eta_1 = a_1 + \frac{b_1}{T}; \quad \lg \eta_2 = a_2 + \frac{b_2}{T};$$

подставляя значения $\lg \eta$, $\lg \eta_1$ и $\lg \eta_2$ в (3), получим:

$$a = x a_1 + (1-x) a_2, \quad (4)$$

$$b = x b_1 + (1-x) b_2. \quad (5)$$

Коэффициент b пропорционален энергии, характеризующей структуру стекла. Как видно из (5), величина этой энергии аддитивно складывается из энергии структурных связей исходных компонентов. Это обстоятельство позволяет рассматривать структуру таких смесей как микронеоднородную, микроэмульсионную структуру (К. С. Евстроньев [5]). На основании данных по электропроводности борнощелочных стекол к аналогичному выводу приходит также и Р. Л. Мюллер [6].

Прямым доказательством микронеоднородного строения стекол являются натриево-боросиликатные стекла [3]. При обработке этих стекол растворами кислот из них выщелачивается боронатриевая составляющая и остается почти чистая кремнеземная часть, пронизанная мельчайшими порами, средний диаметр которых равен от 20 до 100 Å. Существование этих пор в обработанном стекле было доказано многими методами. В последнее время ультрапористые стекла были детально исследованы Е. А. Порай-Кошицем [8] при помощи рентгеновских лучей под малыми углами.

Необходимо отметить, что для стеклообразных систем не все свойства дают сингулярности на кривых состав-свойство и во многих случаях требуется некоторая обработка полученных данных. Как отмечает К. С. Евстроньев, при рассмотрении влияния молекулярных образований стекла на его физико-химические свойства необходимо выявить природу исследуемого физико-химического свойства: "...если рассматриваемое свойство определяется природой межчастичных связей, то естественно ожидать, что в тех точках, в которых появляются или исчезают новые молекулярные образования, будет наблюдаться и своеобразное изменение свойств системы" [3, стр. 57]. Важнейшим фактором при исследовании физико-химических свойств стеклообразных систем является температура, так как свойства стекла в значительной степени зависят от температуры и многие свойства его исследуются в широком температурном интервале — от температур комнатных до температуры 1400°C, когда стекло

находится в расплавленно-жидком состоянии. Отчетливость сингулярностей на кривых состав-свойство зависит от температуры. Как правило, для стеклообразных систем сингулярности получают более резкими при низких температурах. В расплавленно-жидком состоянии стекла, когда тепловая энергия частиц становится больше, чем энергия межчастичного взаимодействия, сингулярности на диаграммах свойство-состав либо отсутствуют, либо становятся мало заметными. В качестве примера можно привести электропроводность системы $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$. Изотермы логарифмов электропроводностей этой системы в области температур 50—250°C выражаются двумя прямыми, пересекающимися в точке, отвечающей соединению $\text{Na}_2\text{O}2\text{SiO}_2$ [9]. Исследование электропроводности этой системы, произведенное К. С. Евстропьевым [10], показывает, что при высоких температурах изгиб изотермы логарифма электропроводности, соответствующий соединению $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, становится менее заметным. Известно также, что электропроводность стекла в твердом состоянии зависит не только от основного электропроводящего щелочного окисла, но и в значительной степени зависит также и от других окислов (CaO , PbO , BaO и т. д.). Как показывают исследования, электропроводность стекол в расплавленном состоянии практически определяется содержанием щелочного окисла в стекле [10, 12, 13] (для одноионных стекол), и таким образом влияние других окислов на электропроводность расплавленного стекла становится практически незначительным. Этот факт можно объяснить следующим образом.

Известно, что температурную зависимость электропроводности стекла в твердом состоянии можно представить следующим уравнением

$$\kappa = A e^{-\frac{U_1 + U_2}{T}}, \quad (6)$$

где U_1 — характеризует энергию, требуемую для вырывания проводящего иона из своего места равновесия в „междоузлии“, а U_2 — энергию, требуемую для передвижения иона в междоузельном пространстве [3, 14]. В твердом состоянии стекла сила сцепления между отдельными ионами, атомами и т. д. превышает силу теплового движения. Введение различных окислов в состав стекла усиливает или ослабляет силовое поле электропроводящего щелочного иона, тем самым повышает или понижает электропроводность стекла. В расплавленно-жидком состоянии стекла, когда тепловая энергия частиц превышает энергию сцепления, для проводимости требуется только направленное движение беспорядочно движущихся проводящих ионов. При этом U_1 в уравнении (6) равна нулю, и энергия проводимости характеризуется только U_2 . Следовательно, в расплавленном состоянии нещелочной окисел не будет иметь того влияния, которое он имел в твердом состоянии стекла.

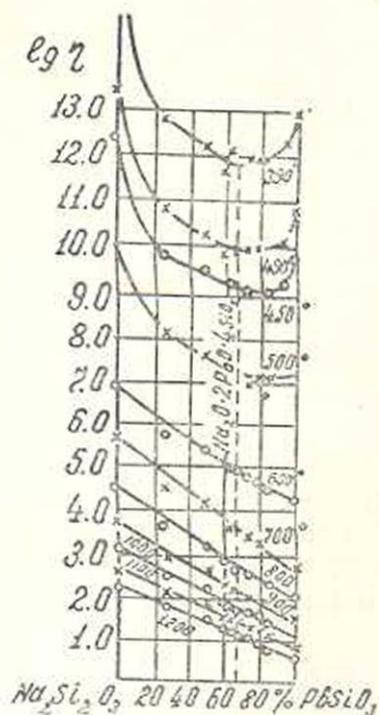
Во многих случаях в стеклообразных системах наблюдается явление, заключающееся в том, что прибавление первых порций одного

компонента приводит к наиболее резкому изменению свойств системы, что вызывает отклонение от вышеприведенного правила прямолинейного хода $\lg \eta$ или $\lg \kappa$ для бинарных систем с простой эвтектикой. Это явление К. С. Евстропьев объясняет наиболее сильным изменением внутренней энергии компонентов при введении первых порций добавляемого вещества, что согласуется с данными термохимии [6]: известно, что при образовании растворов и жидких смесей первые порции добавляемого компонента вызывают наибольшие тепловые эффекты. Следует учесть при этом и другой факт, тесно связанный с вышеописанным и известный по исследованиям электропроводности стекол. Так, введение окиси кальция вызывает уменьшение электропроводности стекол, однако введение первых 2—3% этого окисла, наоборот, увеличивает удельную электропроводность стекла. Аналогично ведут себя также и другие окислы. Хорошей иллюстрацией вышеизложенного могут служить данные по вязкости системы $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{PbSiO}_3$, изученные Б. А. Поспеловым и К. С. Евстропьевым. На фиг. 1 приведены данные по вязкости этой системы. Из фигуры видно, что при температурах 500—600°C изотермы логарифма вязкости системы выражаются двумя прямыми, пересекающимися в точке, соответствующей соединению $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO} \cdot 4\text{SiO}_2$. При высоких температурах (1000—1200°C) соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO} \cdot 4\text{SiO}_2$ на изотермах уже не обнаруживается. Из фигуры видно также, что при температурах 400—500°C первые порции вводимого компонента (как $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ к PbSiO_3 , так и PbSiO_3 к $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) вызывают наиболее сильное изменение вязкости системы, в результате чего нарушается прямолинейный ход изотерм.

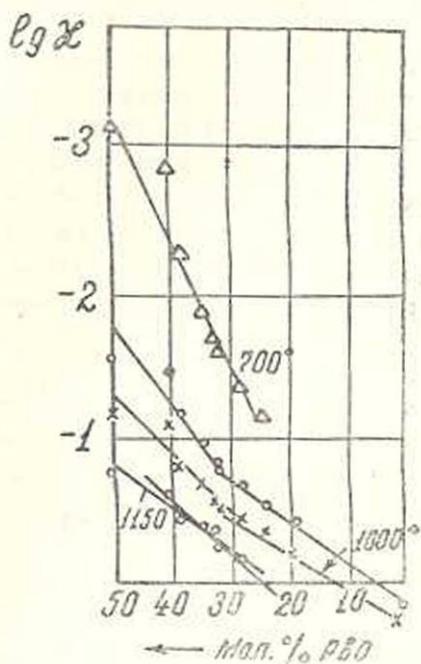
Переходя к рассмотрению отдельных работ, прежде всего следует остановиться на работах по изучению физико-химических свойств тройной системы — $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$, выполненных под руководством И. В. Гребенщикова. Изучено очень много свойств этой системы — вязкость, электрические свойства, оптические свойства, плотность, спектры комбинационного рассеяния и другие свойства. В изученной области тройная система образует пять тройных и шесть двойных химических соединений [17]. Почти все соединения этой системы отразились на кривых свойство-состав в виде особых точек, и, несмотря на то, что во многих случаях эти точки выражены очень слабо, существование связи между диаграммой состояния системы и его свойствами остается вне всякого сомнения. Не останавливаясь подробно на всех работах, выполненных по исследованию физико-химических свойств системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$, приведем лишь несколько примеров, где химические соединения этой системы на кривых свойство-состав выражены наиболее отчетливо.

На фиг. 2 приведены данные по электропроводности системы $\text{PbSiO}_3 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, где изотермы логарифмов удельных электропроводностей выражены двумя прямыми, пересекающимися в точке, отвечающей соединению $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

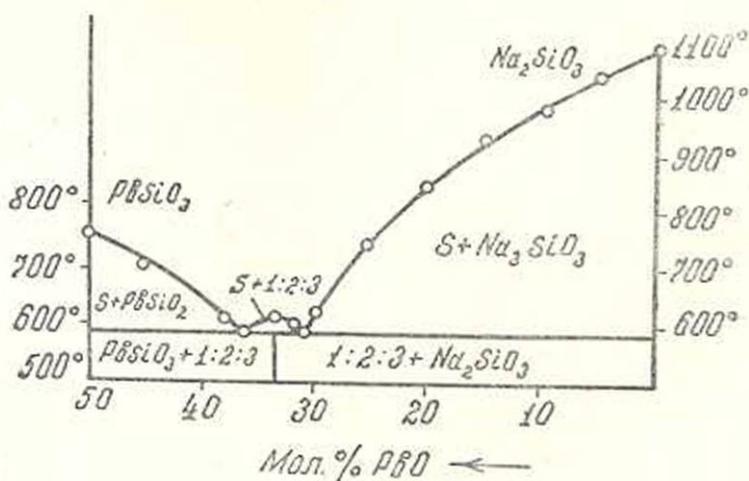
На фиг. 3 приведена диаграмма состояния системы $\text{PbSiO}_3 -$



Фиг. 1. Изменение логарифма вязкости — $\lg \eta$ стекол системы $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3 - \text{PbSiO}_3$ в зависимости от состава.



Фиг. 2. Логарифмы электропроводности — $\lg \sigma$ стекол системы $\text{PbSiO}_3 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3$.



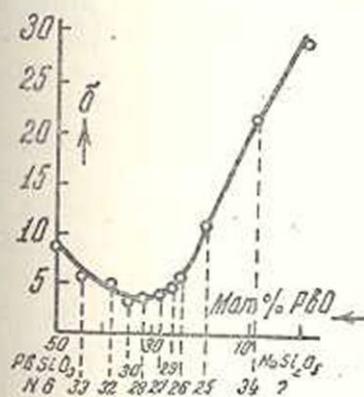
Фиг. 3. Система $\text{PbSiO}_3 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3$.

$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3$, по данным К. А. Кракау, Е. А. Мухина и М. С. Генриха [17]. Излом прямой логарифма удельной электропроводности наблюдается также и в разрезе $\text{PbSiO}_3 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3$, отвечающей соединению $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO} \cdot 4\text{SiO}_2$. В других разрезах системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ так-

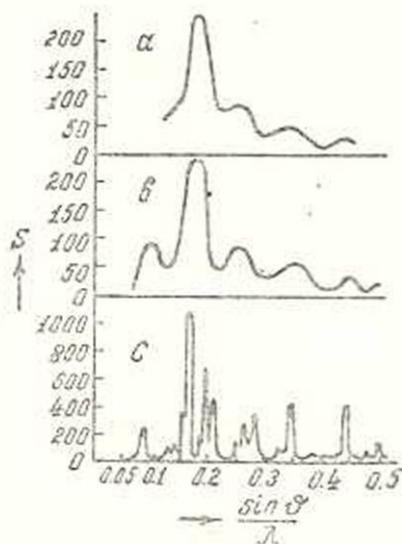
же наблюдается изменение хода кривой $\lg \eta$ — состав в точках, отвечающих определенным химическим соединениям.

Вязкость стекол системы Na_2SiO_3 — PbSiO_3 — SiO_2 в расплавленном состоянии не дает ясно выраженных особых точек на диаграмме вязкость-состав [18]. Графики, построенные К. А. Кракау [19], по данным М. М. Скорнякова, также не дают четко выраженных особых точек на кривых изотерм вязкости. При более низких температурах, в области температур размягчения, в системе $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ — PbSiO_3 на изотермах вязкости наблюдается отчетливый излом (фиг. 1).

Отчетливый минимум получается на кривой зависимости угла диэлектрических потерь от состава стекол системы PbSiO_3 — $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, который лежит в точке, отвечающей соединению $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO} \cdot 4\text{SiO}_2$ (фиг. 4). Измерения проводились при частоте от $1,7 \times 10^5$ до $1,3 \times 10^6$ герц [21].



Фиг. 4. Зависимость угла потерь от состава стекол системы PbSiO_3 — $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре.

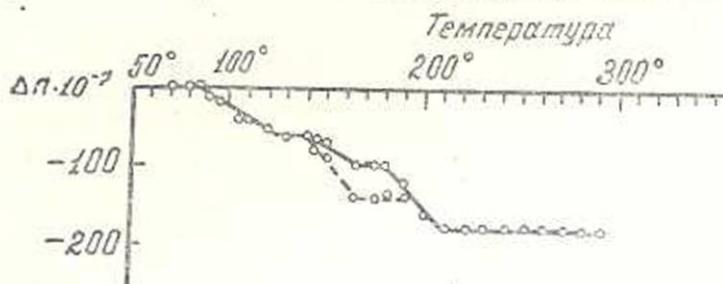


Фиг. 5. а — не нагревавшееся; б — прогретое при 430°C в течение 2 час.; с — расстеклованное.

Интересны результаты рентгенографического исследования стекол системы Na_2SiO_3 — SiO_2 , выполненного Н. Н. Валенковым и Е. А. Порай-Кошицем [20]. Как показывает это исследование, стекло, отвечающее по своему составу метасиликату натрия, дает рентгенограмму, показывающую на отсутствие SiO_2 в стекле, в то время как в стеклах с большим содержанием SiO_2 рентгенограмма представляет собой сумму кривых рассеяния стеклообразного SiO_2 и стеклообразного Na_2SiO_3 . В работе приводятся также данные о росте кристаллитов в системе Na_2SiO_3 — SiO_2 после предварительной термической обработки. На фиг. 5 приведены кривые рассеяния рентгеновских лучей для одного из исследованных стекол. Авторы считают, что появление новых максимумов на рентгенограммах, после термической обработки образцов, обусловлено увеличением кристаллитов в стекле

до размеров в 12\AA . Однако П. П. Кобеко указывает, что рентгенографический метод не дает возможности разрешить интерференцию при размерах кристаллов меньше 100\AA . Вместе с тем, кристаллы с размерами ребра $10-12\text{\AA}$ не имеют физического смысла, так как их поверхностная энергия равна объемной [22]. По мнению П. П. Кобеко, данные, полученные Н. Н. Валенковым и Е. А. Порай-Кошницем, являются результатом появления небольшого количества истинных центров кристаллизации. Однако, независимо от интерпретации этих рентгенограмм, существование связи между диаграммой равновесия и полученными рентгенограммами можно считать очевидным.

Исследование показателя преломления стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ниже 300°C , выполненное Н. А. Тудоровской [24], показывает связь между диаграммой равновесия этой системы с показателем преломления, а также показывает, что в стеклах имеют место определенные превращения при температурах значительно ниже T_g . На фиг. 6 представлена кривая изменения показателя преломления стек-



Фиг. 6. Кривая изменения показателя преломления стекла в зависимости от температуры.

ла состава $\text{SiO}_2 - 76,4\%$ (мол.), $\text{Na}_2\text{O} - 18,9\%$ (мол.), полученная Н. А. Тудоровской. Как видно из фигуры, показатель преломления стекол претерпевает изменения в области температур $85-120^\circ\text{C}$, $140-169^\circ\text{C}$ и $180-210^\circ\text{C}$, что автор приписывает переходам α кристобалита в β форму (температура перехода 230°C), α тридимита в β тридимит (163°C) и β тридимита в γ тридимит (117°C). При этом эти изменения показателя преломления имеют место лишь в стеклах, в составе которых $\text{SiO}_2 > 66,6$ мол. %, что, по видимому, связано с появлением в стекле свободного кремнезема.

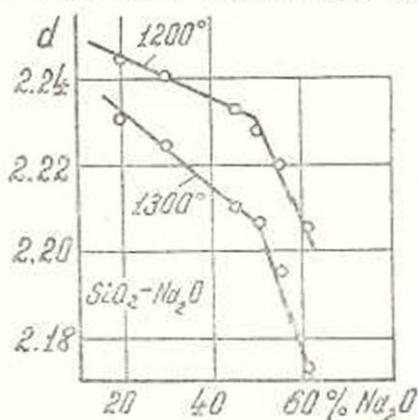
Следует отметить некоторые противоречия между данными, полученными по рентгеноструктурному анализу и по исследованию показателя преломления: по данным Н. Н. Валенкова и Е. А. Порай-Кошница [20] кристобалитная структура в системе $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ появляется в стеклах, где SiO_2 составляет больше 50 мол. %, в то время как, по данным Н. А. Тудоровской, существование кристаллов кристобалита выявляется начиная с $\text{SiO}_2 > 66,6$ мол. %. Кроме того, по данным Н. А. Тудоровской в стеклах с большим содержанием SiO_2 , наряду с существовавшим кристаллитом кристобалита, существуют так-

же и кристаллиты тридимита (чем и связан эффект изменения показателя преломления стекол при температурах 85–120°C и 140–168°C). По данным Н. Н. Валенкова и Е. А. Порай-Кошица кристаллиты тридимита в исследованных стеклах (также с большим содержанием SiO_2) отсутствуют. Из данных показателя преломления (фиг. 6) видно, что при 180–210°C с понижением температуры имеет место понижение показателя преломления стекла, в то время как превращение α кристобалита в β кристобалит должно сопровождаться увеличением показателя преломления [23].

Связь между диаграммой равновесия и свойствами системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ обнаружена также и при исследовании других свойств — спектра комбинационного рассеяния, теплоты растворения стекла в плавиковой кислоте и т. д. Хотя диаграмма равновесия почти не отражается на кривых оптических свойств, однако следует полагать, что при соответствующей обработке этих данных (вычисление рефракции кислородного иона и составление соответствующего графика) связь между оптическими свойствами и диаграммой равновесия станет очевидной [28]. Отчетливый излом кривой логарифма поверхностной электропроводности получил Л. Ю. Куртц [25] для системы $\text{PbSiO}_3-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, соответствующий соединению $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{PbO}\cdot 4\text{SiO}_2$. Ясно выраженный излом на изотерме усредненного объема получается в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$, отвечающий соединению $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$. Соединение Na_2SiO_3 в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ выделяется на изотермах плотности стекол в расплавленном состоянии [3] (фиг. 7).

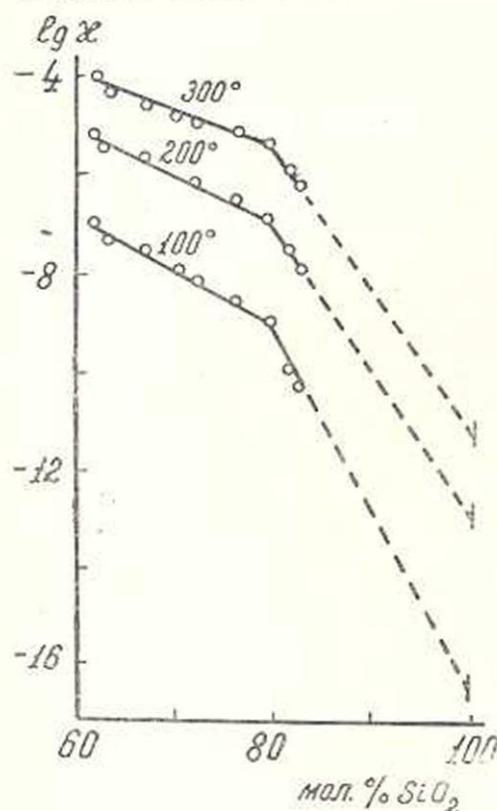
Существование связи между диаграммой состояния и физико-химическими свойствами обнаружено также и в других силикатных системах. Так, например, как показали А. Я. Кузнецов и И. Г. Мельникова [26], изотермы логарифма электропроводности системы $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ состоят из двух отрезков прямой, пересекающихся в точке, отвечающей тетрасиликату калия (фиг. 8).

В системе $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, как показывает диаграмма равновесия [23], выделяется также соединение $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$. Однако изотермы электропроводности не претерпевают каких-либо изменений в этой области составов, сохраняя свой прямолинейный характер. Это обстоятельство авторы объясняют тем, что в стекле данное соединение значительно диссоциировано, так как на кривой плавкости дисиликату калия соответствует размытый максимум. В системе $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ тетрасиликат калия выделяется также на изотерме плотности (фиг. 9). Однако выше-



Фиг. 7. Плотность расплавленных стекол системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$.

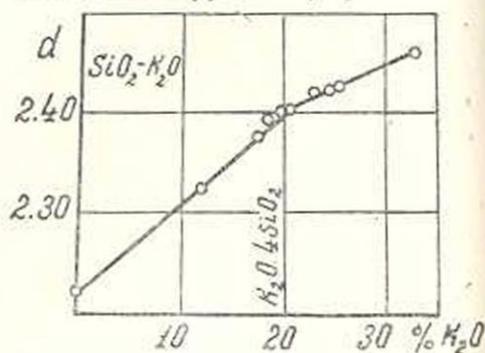
приведенное объяснение А. Я. Кузнецова и И. Г. Мельниковой о причине необнаружения дисиликата калия на кривой $\lg \chi$ не убедительно, так как внимательное рассмотрение диаграммы состояния системы $K_2O - SiO_2$ показывает, что максимум на кривой плавкости, отвечающий тетрасиликату калия, сравнительно более размытый, чем максимум бисиликата калия. Кроме того, во многих системах на кривых состав-свойство отчетливо выделяются соединения, которые плавятся incongruently. Так, например, в системе $PbO - V_2O_5$ изотермы логарифма электропроводности претерпевают изломы в точках, соответствующих в диаграмме состояния соединениям $PbO \cdot 2V_2O_5$, $5PbO \cdot 4V_2O_5$, $2PbO \cdot V_2O_5$, где соединения $5PbO \cdot 4V_2O_5$ и $2PbO \cdot V_2O_5$ плавятся incongruently [33].



Фиг. 8. Электропроводность системы $K_2O - SiO_2$.

щих по составу химическим соединениям $PbO \cdot 2V_2O_5$; $5PbO \cdot 4V_2O_5$; $2PbO \cdot V_2O_5$.

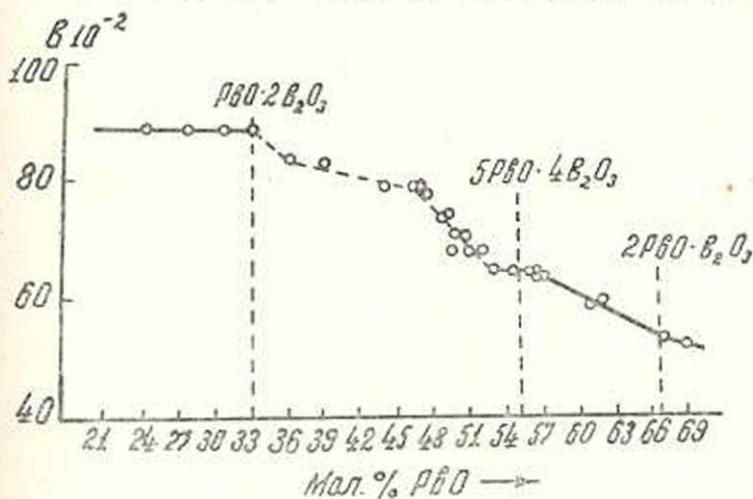
В последнее время Р. Н. Брескером и К. С. Евстропьевым были изучены: показатель преломления, плотность, молекулярная рефракция и молекулярный объем стекол системы $Li_2O - V_2O_5$; $Na_2O - V_2O_5$; $K_2O - V_2O_5$ [27, 28]. Более ранними исследованиями коэффициента термического расширения, вязкости, удельного объема борнонатриевых и борнокалиевых стекол было показано наличие сингулярностей на диаграмме свойство-состав, которые затем были подтверждены рент-



Фиг. 9. Плотность калиево-силикатных стекол.

На фиг. 10 приведена зависимость коэффициента B в уравнении $\lg \chi = A - \frac{B}{T}$ от состава, полученного И. Г. Мельниковой, К. С. Евстропьевым и А. Я. Кузнецовым для стекол системы $PbO - V_2O_5$. Как видно из фигуры, эта зависимость выражается отрезками прямой, пересекающимися в точках, отвечаю-

географическими исследованиями. По данным Р. Н. Брескера и К. С. Евстропьева в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ исследованные свойства в зависимости от состава изменяются линейно, в то время как в системе



Фиг. 10.

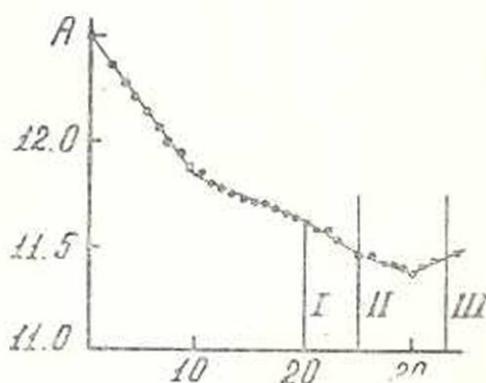
$\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ зависимость свойств от состава носит более сложный характер. В системе $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ на кривой состав — n_D наблюдается минимум, отвечающий соединению $\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$. На кривых MV и MR также наблюдается излом в точке, соответствующей составу $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$. Сопоставляя эти данные, авторы приходят к выводу, что при введении лития в стекло он заполняет промежутки, имеющиеся в структуре борного стекла, не искажая самую структуру. Так как радиус ионов Na и K больше радиуса Li , то возможность их проникновения в межструктурные промежутки затруднена, и своеобразный ход зависимости свойств от состава указывает на наличие структурных изменений в стекле с увеличением содержания окислов Na и K . Химические соединения в исследованных системах наиболее отчетливо выделяются на кривых усредненного объема кислородного иона. Для стекла состава $x_1\text{B}_2\text{O}_3$, $x_2\text{Me}_2\text{O}_3$ объем, приходящийся на грамм-ион кислорода, можно вычислить по формуле

$$V_0 = \frac{MV - 2x_1V_{\text{и}} - 2x_2V_{\text{кв}}}{3x_1 + x_2},$$

где MV — мол. объем стекла, $V_{\text{и}}$ и $V_{\text{кв}}$ — объемы катионов бора и щелочного металла, x_1 и x_2 — молярные доли щелочного оксида и борного ангидрида. На кривых V_0 — состав для системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ имеется слабо выраженный излом, отвечающий соединению $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$. Для системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ на кривых V_0 — состав наблюдаются изломы, соответствующие соединениям $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (фиг. 11). На диаграмме плавкости этой системы, изученной И. Ф. Пономаревым, существуют соединения $\text{Na}_2\text{O} \cdot$

$4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. В системе $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ излом наблюдается в точках, отвечающих составам $\text{K}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

Исследования поверхностного натяжения простых боратов, в зависимости от состава [29], показывают максимум поверхностного



Фиг. 11. Изменение усредненного объема кислородного иона в зависимости от содержания Na_2O (в мол. %) в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$. А — объем кислородного иона (V_0). Б — содержание Na_2O (в мол. %).

натяжения в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ в точке, соответствующей примерно 33 мол. % K_2O . В системе $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ максимум соответствует 50 мол. % PbO . Интересно отметить, что хотя в этой системе и не обнаружено соединения $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, однако И. Г. Мельникова, К. С. Евстропьев и А. Я. Кузнецов наблюдали резкое возрастание электропроводности (примерно в 10 раз?) в области составов, отвечающей 50 мол. % PbO . Резкое возрастание поверхностного натяжения наблюдается в системе $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$, в области составов примерно 50 мол. % ZnO .

Изучение ЭДС жидких шлаков, выполненное О. А. Есиным и его сотрудниками, также показывает своеобразное изменение этого свойства, в зависимости от состава шлака [37]. Так, например, кривая зависимости ЭДС шлака от содержания SiO_2 выражается тремя участками. Анализ этой кривой показывает, что в первом участке (до 33% SiO_2) кремнезем связан в виде аниона SiO_4^{4-} , во втором участке кривой (от 33% SiO_2 до 53% SiO_2) кремнезем находится в основном в виде анионов SiO_4^{4-} и $(\text{SiO}_3^{2-})_n$. Третий участок характеризуется отсутствием анионов SiO_4^{4-} и появлением наряду с $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ комплексов $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$.

Связь диаграммы состояния стеклообразных систем с их физико-химическими свойствами, т. е. наличие сингулярностей на кривых состав-свойство на местах, отвечающих определенным химическим соединениям, становится понятной, если рассматривать структуру стекла с точки зрения строения силикатов.

Известно, что, в зависимости от соотношения атомов $\text{O} : \text{Si}$ в силикате, структура силикатов от обособленных тетраэдров SiO_4 переходит в непрерывную пространственную сетку соединенных между собой вершинами углов тетраэдров [30, 31, 3]. При переходе в стеклообразное состояние сохраняется структура силикатов с той лишь разницей, что в стеклообразном состоянии величина углов между соединенными тетраэдрами может принимать различное значение. Вследствие этого в стекле взаимное расположение тетраэдров прини-

мает неправильную форму. Однако как в стеклообразном, так и в кристаллическом состояниях углы между связями $O-Si-O$ в тетраэдре сохраняют свое неизменное значение. Таким образом, если в силикате соотношение

$$\frac{O}{Si} = 2,$$

то кристаллическому состоянию будет соответствовать трехмерная правильная пространственная решетка тетраэдров SiO_4 , а в стеклообразном состоянии такому силикату (например кварцевое стекло) будет соответствовать трехмерная неправильная пространственная решетка, где уже не сохраняется дальний порядок атомов. Соответственно это — силикатное стекло, где соотношение

$$\frac{O}{Si} = 3,$$

будет состоять из неправильных цепочек кремнекислородных тетраэдров и т. д. Необходимо отметить, что аналогичные представления на природу стекла, развиваемые в последнее время многими учеными, уже имеют свое экспериментальное подтверждение в работах В. В. Тарасова и Я. С. Савицкой, которые по измерениям теплоемкости стекла состава $Na_2O \cdot SiO_2$ установили наличие цепей $(SiO_4)_n$ в исследованном стекле.

Микрогетерогенность стекла, обнаруживаемая во многих случаях на основе физико-химического анализа стеклообразных систем [5, 6], по-видимому, обусловлена тем, что стекло представляет из себя сложную микросмесь отдельных силикатных структур (неправильная пространственная сетка, неправильная цепочка и т. д.).

Надо предполагать, что сингулярности на кривых состав-свойство в местах, отвечающих определенным химическим соединениям, являются результатами наличия в стекле двух (для двухкомпонентных систем) силикатных структур, так как в области составов, отвечающих определенным химическим соединениям, происходит изменение соотношения атомов $O:Si$ в стекле с переходом от одной силикатной структуры в другую. Ясно, что энергия межчастичной связи для различных силикатных структур в стекле будет различна, что и выявляется в виде сингулярностей на кривых свойство-состав. Так, например, в системе $Na_2O \cdot SiO_2 - SiO_2$ с изменением состава соотношение $O:Si$ меняется от 3 до 2, т. е. структура стекла от цепочной структуры переходит в структуру пространственной сетки — SiO_4 тетраэдров. Своеобразный ход кривых многих свойств системы $Na_2O \cdot SiO_2 - SiO_2$ обусловлен, по-видимому, переходом от одной силикатной структуры в другую.

Вышеприведенное представление о связи между диаграммой состояния и физико-химическими свойствами стеклообразных силикатных систем является, конечно, дискуссионным, и дальнейшие экспериментальные работы в области физико-химического анализа стекла могут уточнить эти представления.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить свою глубокую благодарность М. Г. Манвеляну за ценные советы.

Химический институт
АН Армянской ССР

Поступило 8. VI 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аппен А. А.* ЖПХ 24, 9 (1951); ЖПХ 24, 10 (1951); ЖПХ 24, 11 (1951); ЖПХ 25, 12 (1952); ЖПХ 26, 1 (1953). ДАН СССР, 69, 841—844, 1949.
2. *Лебедев А. А. и Порай-Кошиц Е. А.* О структуре стеклообразных веществ. „Изв. сектора физ.-хим. анализа“, т. XVI, вып. 4, стр. 51 (1948).
3. *Евстропьев К. С. и Торопов И. А.* Химия кремния и физическая химия силикатов. М., 1950.
4. *Moray G. W.* The Properties of Glass. New-York, 1938.
5. *Евстропьев К. С.* Структура стеклообразных и солеобразных жидких бинарных смесей на основании данных о их вязкости и электропроводности. Изв. АН СССР, сер. физ., т. IV, № 4, стр. 616 (1940).
6. *Мюллер Р. Л.* Строение твердых стекол по данным электропроводности. Изв. АН СССР, сер. физ., т. IV, № 4, стр. 607 (1940).
7. *Лебедев А. А.* Строение стекол по данным рентгено-структурного анализа и исследований оптических свойств. Изв. АН СССР, сер. физ., т. IV, № 4, стр. 584 (1940).
8. *Порай-Кошиц Е. А.* Исследование дисперсных материалов при помощи рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Изв. АН СССР, сер. физ., т. XV, № 2, стр. 195 (1951).
9. *Seidon E., Tippett E. J., Turner W. E. S.* Journ. of the Soc. of Glass Technol., vol. XVI, № 64 (1932).
10. *Евстропьев К. С.* Электропроводность стекол системы $\text{Na}_2\text{OSiO}_2 - \text{PbOSiO}_2 - \text{SiO}_2$ при высоких температурах. „Физико-химические свойства тройной системы“ под ред. акад. И. В. Гребенщикова. Изд. АН СССР, стр. 83 (1949).
11. *Варгин В. В. и др.* Физико-химические свойства стекла и их зависимость от его состава. Гиздегпром, 1937.
12. *Костяниг К. А.* Диссертация, Ленинград (1952).
13. *Borel E.* Journ. of the Soc. of Glass Technol., т. 31, стр. 238 (1950).
14. *Френкел Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР (1945).
15. *Поспелов Б. А. и Евстропьев К. С.* Вязкость стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ в области температур размягчения. „Физ.-хим. свойства тройной системы“, стр. 70 (1949).
16. *Мельникова И. Г., Кузнецов А. Я. и Бринберг В. А.* Влияние небольших добавок окислов на электропроводность стекол. ЖФХ, т. XIV, вып. II, стр. 1294, (1950).
17. *Кракау К. А., Мухин Е. Я. и Генрих М. С.* Диаграмма равновесий системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$. „Физ.-хим. свойства тройной системы“, стр. 15 (1949).
18. *Скворников М. М.* Вязкость стекол системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{PbSiO}_3 - \text{SiO}_2$ в области высоких температур. Там же, стр. 39.
19. *Кракау К. А.* Связь между диаграммой равновесия и физико-химическими свойствами стекол в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$. Там же, стр. 211.
20. *Валенков Н. Н. и Порай-Кошиц Е. А.* Рентгенографическое исследование стекол системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{SiO}_2$. Там же, стр. 147.
21. *Харьков А. А.* Диэлектрические потери в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ на высоких частотах. Там же, стр. 158.
22. *Кобко П. П.* Аморфные вещества. Изд. АН СССР (1952).

23. Белякин Д. С., Горюнов Н. А., Ланин В. В. Физико-химические системы силикатной технологии. М., 1949.
24. Тудоровская Н. А. Температурные изменения показателя преломления стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ ниже 300°C . „Физ.-хим. свойства тройной системы“, стр. 186 (1949).
25. Куртц Л. Ю. Объемная и поверхностная электропроводность стекол системы $\text{PbSiO}_3 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ при комнатной температуре. Там же, стр. 110.
26. Кузнецов А. Я. и Мельникова И. Г. Электропроводность стекол системы $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$. ЖФХ, т. XXIV, вып. 10, стр. 1204 (1950).
27. Берскер Р. Н. и Евстропьев К. С. Физико-химические исследования двухкомпонентных борнощелочных стекол. ЖПХ, т. XXV, № 9, стр. 905 (1952).
28. Берскер Р. Н. и Евстропьев К. С. Изменение объема кислородного иона в борнощелочных стеклах. ЖПХ, т. XXV, № 9, стр. 1002 (1952).
29. Shartsis L., Carps W. Journ. of the Amer. Ceram. Soc. 35, № 7, стр. 169 (1952).
30. Брегг В. Л. Структура силикатов. М. — Л. — Новосибирск (1934).
31. Hagg G. Journ. Chem. Phys. 3, стр. 42, 1935; 3, стр. 365, 1935.
32. Тарасов В. В. и Савицкая Я. С. О гетеродинамичности силикатных стекол. ЖФХ, т. XXVII, вып. 5, стр. 744 (1953).
33. Мельникова И. Г., Евстропьев К. С. и Кузнецов А. Я. Электропроводность стекол системы $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$. ЖФХ, т. XXV, вып. 11, стр. 1318 (1951).
34. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. Изд. АН СССР (1940).
35. Уразов Г. Г. Академик Н. С. Курнаков — создатель физико-химического анализа. М., 1952.
36. Аносов В. Я. и Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. Изд. АН СССР, 1947.
37. Есин О. А., Гагарилов Л. К. и Лелинский Б. М. О формах существования кремнезема в жидких шлаках. ДАН СССР, т. 88, стр. 713 (1953).

4. Ա. Կոստանյան

ՎԱՐԸ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒՈՒԹՅԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԻ ԵՎ ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ՍԻՍԵՄՆԵՐԻ ՓԻՋԻԿՈՒՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոգի ձուժ քննարկելուժ են սիլիկատային ու բորատային ապակե- նման սիտակեների ֆիզիկո-քիմիական հատկութայնների և հավասարա- կուսթյան գրադրամի միջև եղած կախման հարցերը, կապված ապակու- կառուցվածքի հետ:

Գրականության ալյալների հիման վրա ցույց է արվում, որ շատ ապակեներն սիտակեների համար բազալթային յուժ-հատկութայն գրաֆի- կի վրա ստացվում են սինդուլյար կետեր, որոնք համապատասխանում են սիտակի հավասարակշռության գրադրամի քիմիական միացութայններին: Ցույց են արվում ապակեներն սիտակեների ֆիզիկո-քիմիական հատկու- թյունների և հավասարակշռության գրադրամի միջև եղած կապի մի քա- նի առանձնահատկութայնները:

Ենելով ապակեներն վիճակի մասին եղած նորագույն ալյալներից, ենթադրվում է, որ հավասարակշռության գրադրամի և ապակեներն սիտ- ակեների ֆիզիկո-քիմիական հատկութայնների միջև եղած կապի պատ- ճառը հանդիսանում է SiO_2 տեղաբաշխության կապակցման մի ձևից մյուսին անցնելը, կապված $\text{O} : \text{Si}$ աստիճանների հարաբերության փոփոխման հետ: