

Академик АН БССР М. А. БЕЗБОРОДОВ,
канд. техн. наук Н. Н. ЕРМОЛЕНКО

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{CaO}-\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Изучение данной системы было поставлено с целью получения стекол, обладающих повышенным показателем преломления¹. CaO и PbO имеют по сравнению с некоторыми другими окислами более высокие парциальные числа светопреломления [Л. 1, 2].

Диаграмма состояния двойной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ изучалась Шефердом, Ранкиным и Райтом [Л. 3], Таваша [Л. 4], Буссемом и Эйтелем [Л. 5], Лагерквистом, Волмарком и Вестгреном [Л. 6], Тороповым и Стукаловой [Л. 7], Филоненко [Л. 8]. В этой системе при температуре 1395° образуется эвтектика $50\% \text{CaO}$ и $50\% \text{Al}_2\text{O}_3$.

Система $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ изучалась Геллером и Бантингом [Л. 9]. В ней имеется эвтектика при температуре 865° . Состав эвтектической смеси $94\% \text{PbO}$ и $6\% \text{Al}_2\text{O}_3$.

Исходя из того, что две двухкомпонентные системы, составляющие тройную, имеют эвтектики при сравнительно невысоких температурах, можно полагать, что в последней возможно получить расплавы при невысоких температурах.

Изучение стеклообразования в системе $\text{CaO}-\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет также определенный теоретический интерес.

Менделеев, рассматривая строение стекол и силикатов, различал две составные части: одну неизменчивую, или основную, и вторую, способную претерпевать различные изменения. Он писал: «Неизменным членом характеризуется данное вещество, а изменчивый член содержит составные вещества, могущие подвергаться разнородным замещениям без малого изменения свойств» [Л. 10].

Лебедевым была выдвинута кристаллитная теория строения стекла, согласно которой «...стекло представляет из себя агрегат

¹ В выполнении экспериментального раздела работы принимали участие Э. П. Кузьмина и В. Л. Липовик.

высокодисперсных кристаллов, среди которых имеются и кристаллы кварца, но, по всей вероятности, не в чистом виде, а в виде твердого раствора с какими-либо другими веществами» [Л. 11]. Он сравнивал стекло с галькой, сплавленной таким образом, что отдельные кристаллы не разрушены полностью, а остались в виде островков, соединенных прослойками с искаженной промежуточной структурой [Л. 12].

Эта гипотеза была подтверждена и получила дальнейшее развитие в работах Рэндалла, Руксби и Кулера [Л. 13], Флоринской и Печенкиной [Л. 14], Валенкова и Порай-Кошица [Л. 15, 16], Тудоровской [Л. 17], Шишакова [Л. 18—20] и других.

Захариясеном предложена гипотеза строения стекла, согласно которой структура стекла представляется в виде неправильной объемной сетки [Л. 21]. Для образования такой непрерывной беспорядочной сетки в оксидных стеклах, по его мнению, необходимо соблюдение следующих требований:

1. Каждый ион кислорода должен быть связан не более, чем с двумя положительными ионами, имеющими высокий заряд и маленькие размеры.

2. Число ионов кислорода, окружающих такой положительный ион (с образованием полиэдра), не должно быть ни слишком большим ни слишком малым (3 или 4).

3. У рядом расположенных полиэдров должны быть общими вершины, но не ребра или грани.

4. Каждый полиэдр должен иметь по меньшей мере три иона кислорода, общих с соседними полиэдрами.

Гипотеза Захариясена, с одной стороны, была подтверждена и развита рядом рентгенографических [Л. 22—24] и других [Л. 25, 26] исследований и, с другой стороны, встретила серьезные критические замечания [Л. 27—30], так как не давала объяснения многим наблюдениям экспериментального характера.

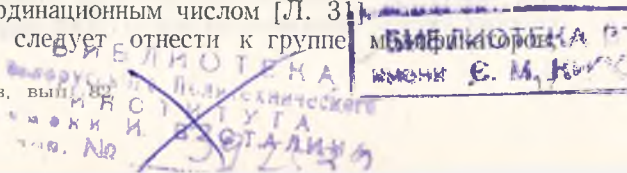
Согласно Захариясену составные части стекла образуют две группы: сеткообразователи и модификаторы.

Сеткообразователи — это, прежде всего, ярко выраженные кислотные окислы. Они представляют собой катионы, обладающие большой силой поля и высокой прочностью связей. Почти все они имеют координационное число 4 и выше, за исключением бора.

Модификаторы являются типичными основными окислами. Они обладают малыми силами связей и низким значением ионного потенциала. Координационные числа их могут быть различны. Модификаторы располагаются статистически в вакантных местах сетки.

По классификации Сана все окислы в зависимости от прочности связей делятся на три группы: сеткообразователи — 80 ккал, модификаторы — 50 ккал и промежуточные ионы — 50—80 ккал. Прочность единичной связи определяется не только природой окисла, но и его координационным числом [Л. 31].

По Сану кальций следует отнести к группе



так как прочность его связи с кислородом составляет 32 ккал. Свинец может находиться в двух координационных формах: двойной и четверной координации. Прочность единичной связи Pb с координацией 4 соответствует 39 ккал и с координационным числом 2—72 ккал. В первом случае PbO можно считать окислом-модификатором, а во втором — промежуточным окислом.

Стенворз относит свинец к ионам, способным в ряде случаев проявлять себя как образователи структурной сетки стекла. Он указывает, что при наличии обычных стеклообразующих окислов окись свинца может вводиться в стекло в значительных количествах [Л. 32].

Катион алюминия с координационным числом 4 имеет силу связи 101—109 ккал. По Сану [Л. 31] его можно считать сеткообразователем. Алюминий с координационным числом 6 и силой связи 53—67 попадает в группу промежуточных окислов.

По данным некоторых авторов, алюминий может играть роль стеклообразователя в сочетании с другими стеклообразующими окислами [Л. 32—34].

Стенворз относит алюминий к группе ионов, способных входить в решетку, непосредственно замещая в ней Si^{4+} . По отношению ионов к стеклообразованию он делит их на следующие основные группы: катионы, чистые окислы которых образуют стекло V^{5+} , P^{5+} , As^{5+} , B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , As^{3+} , Sb^{3+} ; катионы, замещающие Si^{4+} в решетке, Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Al^{3+} и ионы, находящиеся в «дырах» структурной сетки, Ca^{2+} , Li^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ [Л. 32].

В настоящей работе была проделана попытка изучить условия стек-

лообразования в системе $CaO-PbO-Al_2O_3$, не имеющей явных стеклообразующих окислов.

Опытные составы были взяты на диаграмме вблизи эвтектики двойной системы $PbO-Al_2O_3$. Изучение области стеклообразования велось при температуре 1000° в муфельной электрической печи. Варка стекол велась в тиглях емкостью 300 мл. В качестве сырьевых материалов для составления смесей использовались химически чистые реактивы $CaCO_3$, PbO и Al_2O_3 . Полученные стеклообразные расплавы выливались из тигля на сталь-

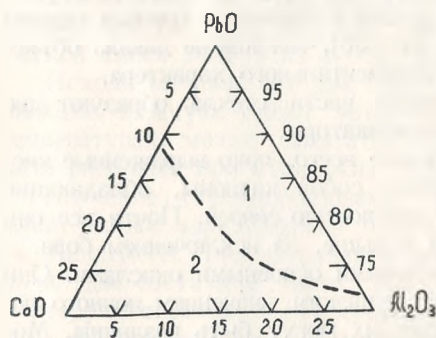


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $CaO-PbO-Al_2O_3$, мол. %.
1 — область прозрачных стекол;
2 — область непропара.

ную плиту и отправлялись затем на отжиг. Результаты варки опытных стекол показаны на рис. 1. Как видно из рис. 1, в изуча-

этой системе имеется область смесей (2,5—10% CaO; 75—95% PbO и 2,5—20% Al₂O₃), которые дают при температуре 1000° стеклообразные расплавы, не кристаллизующиеся при охлаждении¹.

После отжига было проведено изучение кристаллизационной способности, показателя преломления и химической устойчивости прозрачных стекол.



Рис. 2. Кристаллизационная способность стекла системы CaO—PbO—Al₂O₃. 1 — незакристаллизовавшееся стекло; 2 — начало кристаллизации; 3 — кристаллическая пленка; 4 — кристаллическая корка; 5 — полная кристаллизация.

Кристаллизационная способность определялась политермическим методом [Л. 35—38] в течение 6 часов при температуре 300,

Таблица 1

Составы стекол, взятых для изучения кристаллизационной способности

№ состава	Состав стекла в мол. %		
	CaO	PbO	Al ₂ O ₃
1	2,5	95,0	2,5
2	5,0	92,5	2,5
3	2,5	92,5	5,0
4	7,5	90,0	2,5
5	5,0	90,0	5,0
6	2,5	90,0	7,5
8	5,0	85,0	10,0
10	10,0	80,0	10,0
11	5,0	80,0	15,0
26	7,5	87,5	5,0
27	5,0	87,5	7,5
29	2,5	85,0	12,5
32	2,5	80,0	12,5

¹ Здесь и ниже составы стекол выражаются в мол. процентах.

500 и 700°. Результаты определения кристаллизационных свойств стекол показаны на рис. 2. Составы стекол приведены в табл. 1. При температуре 300° стекла не кристаллизовались.

Химическая устойчивость полученных стекол по отношению к воде определялась порошковым методом, неоднократно описанным в литературе [Л. 39—41]. Испытанию подвергались составы 1, 11, 29 (табл. 2)

Таблица 2

Номер состава	Состав стекла в мол. %			Выщелачиваемость в %
	CaO	PbO	Al ₂ O ₃	
1	2,5	95	2,5	0,140
11	5	80	15	0,094
29	2,5	85	12,5	0,110

Как видно из табл. 2, все испытанные составы оказались устойчивыми против действия воды.

Показатель преломления опытных стекол иммерсионным методом определить не удалось, так как их светопреломление значительно выше самой высокопреломляющей иммерсионной жидкости (№ 98, $n_D = 1,78$) из тех, которыми пользовались авторы.

В результате проведенной работы в системе CaO—PbO—Al₂O₃ была получена серия прозрачных стекол. Определение кристаллизационной способности и химической устойчивости полученных стекол показывает, что они обладают сравнительно прочной, устойчивой структурной сеткой.

Образование стекол в системе CaO—PbO—Al₂O₃, имеющих прочную структурную сетку, можно, по-видимому, объяснить на основании гипотезы Захариасена, если к четырем требованиям Захариасена [Л. 21] принять следующие допущения. Все ионы в стекле находятся в постоянном взаимодействии, определяемом их валентными связями, и по существу все они являются участниками образования структурной сетки стекла. Свойства стекла, связанные с его строением, будут определяться в первую очередь валентностью ионов, координационным состоянием катионов, прочностью связей и составом стекла. В узлах объемной структурной сетки находятся катионы, несущие высокий заряд (P⁴⁺, V⁵⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Ge⁴⁺, B³⁺, Al³⁺ и др.), которые в стекле образуют в сочетании с кислородом прочные координационные полиэдры. Ионы двухвалентных металлов (Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ и др.), которые не могут образовывать объемные полиэдры, выполняют в структурной сетке стекла роль переходного элемента между полиэдрами, образуемыми катионами, несущими более высокий заряд [Л. 32, 42]. Несомненно, что та-

кое структурное образование может осуществляться только через кислород или другой анион.

Катионы одновалентных металлов при введении в стекло участвуют в образовании структурной сетки только одной валентной связью [Л. 43]. Поэтому они не могут давать продолжения сетки. Известно, что при достаточном насыщении валентных связей сетки катионом натрия силикатное натриевое стекло легко растворяется водой [Л. 44]. Можно согласиться с тем, что катионы щелочных металлов в двухкомпонентном щелочном силикатном стекле находятся в «дырах» между кремнекислородными тетраэдрами, но трудно согласиться с тем, что они не связаны своей валентной связью с соседними анионами.

Думается, что при изучении структуры стекла следует разделить все стекла на «идеальные» и «реальные». Структура идеальных стекол представляет собой равномерную, объемную, неупорядоченную сетку, в образовании которой участвуют все химические элементы, входящие в стекло. В реальных стеклах под влиянием определенных условий неупорядоченность сетки нарушена образованием в ней отдельных участков с иными структурой и составом [Л. 45, 46]. Возникают участки с упорядоченным строением, и тогда стекло оказывается веществом, имеющим кристаллиты и аморфные прослойки между ними, а также промежуточные образования с деформированной решеткой [Л. 47—50].

Некоторыми частными причинами образования такой микронеднородности могут быть или расстекловывание [Л. 51], или недостаточно хороший провар шихты, когда отдельные кристаллические компоненты не полностью разрушаются под действием высокой температуры [Л. 12].

На основе наших представлений о реальных стеклах находит объяснение с точки зрения строения стекла наличие в нем микрокристаллических образований [Л. 11—20, 52] и химических соединений [Л. 53—55].

Полученные в данной работе стекла, обладающие высоким показателем преломления и хорошей химической устойчивостью, могут оказаться полезными в соответствующих отраслях промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аппен. ДАН СССР, 1949, 69, 6, 841.
2. Л. И. Демкина. ДАН СССР, 1947, 58, 5, 807.
3. E. S. Shepherd, G. A. Rankin and F. E. Wright. Amer. J. Sci., 1909, 28, 293. Цитируем по кн.: «Тройная система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ » (перевод Н. А. Торопова), 1935.
4. B. Tavasci. Chim. et Ind., 1935, 17, 461.
5. W. Bussem und A. Eitel. Zeit. f. Krist., 1936, 95, 175.
6. K. Lagerquist, S. Wallmark und A. Westgren. Zeit. anorg. Chem., 1937, 1, 234.
7. П. А. Торопов и М. М. Стукалова. ДАН СССР, 1940, 27, 9, 974.
8. Н. Е. Филоненко. ДАН СССР, 1949, 64, 4, 529.

9. R. F. Geller, E. N. Bunting. Journ. Res. Nat. Bur. Stand. 1943, 31, 5, 255.
10. Д. И. Менделеев. Сочинения. Изд. АН СССР, 1949, 17, 69.
11. А. А. Лебедев. Труды ГОИ, 1921, 2, 10; 1924, 3, 24, 57.
12. А. А. Лебедев. Изв. АН СССР, Сер. физ., 1940, 4, 4, 585.
13. J. T. Randall, H. P. Rooksby, B. S. Cooper. J. Soc. Glass Techn., 1930, 14, 219; 1931, 15, 54; 1933, 17, 287; Glass, 1931, 8, 234.
14. В. А. Флоринская и Р. С. Печенкина. Сб. «Строение стекла». Изд. АН СССР, 1955, 70.
15. Н. Н. Валенков и Е. А. Порай-Кошиц. Nature, 1936, 137, 273; Z. Krist., 1936, 95, 195; сб. «Физико-химические свойства тройной системы: окись натрия — окись свинца — кремнезем». Изд. АН СССР, 1949, 147.
16. Е. А. Порай-Кошиц. ДАН СССР, 1942, 36, 285; ЖОХ, 1942, 12, 196.
17. Н. А. Тудоровская. Изв. АН СССР, ОТН, 1938, 1, 107; сб. «Физико-химические свойства тройной системы: окись натрия — окись свинца — кремнезем», изд. АН СССР, 1949, 186; сб. «Строение стекла». Изд. АН СССР, 1955, 190.
18. И. А. Шишаков. ДАН СССР, 1936, 1, 15; 1939, 23, 787.
19. И. А. Шишаков. ЖТФ, 1937, 17, 1630.
20. И. А. Шишаков. ЖФХ, 1949, 23, 889.
21. W. H. Zachariassen. J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 3841.
22. В. Е. Warren. J. Amer. Ceram. Soc., 1934, 17, 244.
23. В. Е. Warren. J. Applied Physics, 1937, 8, 645.
24. В. Е. Warren und J. Biscoe. J. Amer. Ceram. Soc., 1938, 21, 259, 49.
25. А. А. Аппен. Сб. «Строение стекла». Изд. АН СССР, 1955, 96.
26. А. А. Аппен. Химическая наука и промышленность, 1958, 3, 1, 57.
27. W. A. Weyl. J. Soc. Glass Techn., 1951, 35, 421, 448, 462, 469.
28. A. G. Smeikal. J. Soc. Glass Techn., 1951, 35, 411.
29. N. J. Kreidl. Glass Ind., 1950, 31, 573.
30. Т. Абе. J. Amer. Ceram. Soc., 1952, 35, 284.
31. К.-Н. Суп. J. Amer. Ceram. Soc., 1947, 30, 277.
32. J. E. Stanworth. J. Soc. Glass Techn., 1948, 32, 146, 154.
33. Н. Ф. Пуеттенлохер. Zeit. Krist., 1935, 90, 508.
34. В. П. Петросян. Стекло. Бюллетень Института стекла. Госстройиздат, 1958, 1, 38.
35. И. И. Китайгородский. Влияние окиси алюминия и окиси магния на кристаллизационную способность стекла. Лаборатория технологий силикатов Института народного хозяйства им. Плеханова, М., 1930.
36. И. И. Китайгородский. Кристаллизационная способность доломитовых стекол. Строительно-керамическая лаборатория Института народного хозяйства им. Плеханова, М., 1928.
37. И. И. Китайгородский и Т. Н. Кешишян. ЖПХ, 1939, 12, 9.
38. К. Г. Куманин и Е. Я. Мухин. ОМП, 1947, 1, 21.
39. М. А. Безбородов и И. И. Кисель. ДАН СССР, 1955 103, 6, 1073.
40. М. А. Безбородов и Н. Н. Ермоленко. Научные доклады Высшей школы. (Химия и химическая технология), 1958, 4, 768.
41. М. А. Безбородов и Н. Н. Ермоленко. Циркониево-бариевые стекла. Минск, 1959.
42. E. Kordes, W. Vogel und R. Feterowsky. Zeitschrift für Elektrochemie. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 1953, 57, 4, 282.
43. Е. А. Порай-Кошиц. Сб. «Строение стекла». Изд. АН СССР, 1955, 145.
44. М. А. Матвеев. Растворимость стеклообразных силикатов натрия. Промстройиздат, 1957.
45. Z. Hoffman, W. Statton. Nature, 1955, 176, 4481, 561.

46. О. А. Есенин. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 6, 561; ЖФХ, 1948, 22, 617.
47. Е. А. Порай-Кошиц. Стрoение стекла. В кн.: «Диаграммы стеклообразных систем». Минск, 1959.
48. E. A. Porai-Koshits and N. S. Andreyev. Journ. Soc. Glass Techn., 1959, 43, 213, 235(T).
49. Н. С. Андреев и Е. А. Порай-Кошиц. ДАН СССР, 1958, т. 118, вып. 4, 735.
50. В. А. Флоринская и Р. С. Печенкина. Оптика и спектроскопия, 1956, 1, 5, 590.
51. К. С. Евстрoпьев. Сб. «Стрoение стекла». Изд. АН СССР, 1955, 17.
52. Е. А. Порай-Кошиц. Успехи химии, 1944, 13, 115.
53. И. В. Гребенщиков и О. С. Молчанова, ЖОХ, 1942, 12, 588.
54. К. С. Евстрoпьев. Изв. АН СССР, сер. физ., 1940, 4, 616.
55. К. Г. Куманин. Изв. АН СССР, сер. физ., 1940, 4, 588.