

*Академик АН БССР М. А. БЕЗБОРОДОВ,
инженер А. М. КРИПСКИЙ*

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Современная наука, техника, промышленность и быт человека совершенно немыслимы без стекла. Этот прочно укоренившийся материал обладает большим рядом незаменимых свойств: прозрачностью для видимого, а отчасти ультрафиолетового и инфракрасного излучения, а также ультракоротких радиоволн, высокими твердостью и прочностью на сжатие, химической и термической устойчивостью, тепло- и электроизоляционными свойствами и др. Все перечисленные свойства сильно зависят не только от химического состава стекла, но и от его микро- и макроструктуры. В некоторых случаях изменением структуры стекла можно варьировать его свойства даже в более широких пределах, чем изменением содержания отдельных компонентов.

В дальнейшем под структурой стекла подразумевается степень упорядоченности его частиц, количество, форма, размеры и распределение по толще образца «островков» упорядоченности: зародышей кристаллизации, кристаллитов и кристаллов. Прочие структурные неоднородности: микроскопические трещины и полости, пузырьки газов, твердые включения и др. при этом не учитываются.

Задачей стеклоделия, как известно, является синтез стекла с заданными свойствами. Эти свойства зависят от химического состава стекла и его структуры. Первый фактор поддается контролю, и его изменение и корректировка не вызывают затруднений. Но образование заданной структуры стекла — проблема, не решенная до сих пор. Пока не только не удается управлять процессами кристаллизации стекла, но даже не известны их механизм и кинетика.

Под кристаллизацией подразумевается весь процесс упорядочения структуры стекла как в видимой, так и невидимой (скрытой) форме — от зарождения элементарных кристалли-

ческих ячеек до образования «полностью» закристаллизованного стекла.

Особая трудность заключается в том, что основные процессы кристаллизации — появление и формирование зародышей, а также рост кристаллитов до размеров, сравнимых с длиной световых волн, не могут быть обнаружены ни визуально, ни оптически. Более того, в настоящее время нет прямых и надежных методов обнаружения и исследования такой скрытой, невидимой кристаллизации. Эта основная стадия формирования структуры стекла является пока «белым пятном» в науке.

Кристаллизация обнаруживается только тогда, когда размеры кристаллов становятся равными длине световой волны, но на этой стадии кристаллизации уже нет возможности воздействовать на структуру стекла. Доступно в крайнем случае лишь приостановить, «заморозить», этот процесс путем охлаждения стекла, но заставить исчезнуть появившиеся однажды кристаллы без вторичного нагрева последнего нельзя.

Знание кинетики упорядочения структуры стекол нужно не только для успешной борьбы с кристаллизацией, приносящей большие убытки стекольной промышленности и заставляющей отказаться от многих ценнейших сортов стекол из-за высокой кристаллизационной способности. С особой остротой встает эта проблема в настоящее время, когда многие научно-исследовательские учреждения добиваются получения стеклокристаллических материалов с однородной, заранее заданной структурой. При работе «вслепую», без знания кинетики кристаллизации стекол, возможно только случайное получение таких материалов.

Управление процессами скрытой кристаллизации откроет широкие возможности и перспективы:

- 1) получение прозрачных и непрозрачных стеклокристаллических материалов любой, наперед заданной структуры. Среди них многие будут обладать целым рядом замечательных свойств (необычно высокими по сравнению с исходным стеклом прочностными свойствами, термической и химической устойчивостью, температурами размягчения, твердостью и др.);

- 2) расширение диапазона технических и оптических стекол за счет тех, которые прежде были оставлены из-за их высокой кристаллизационной способности. Знание кинетики кристаллизации даст возможность сознательно управлять этим процессом и ограничить его;

- 3) получение в стеклообразном состоянии тех расплавов, которые до сих пор не удавались, что имеет большое значение для резкого повышения прочностных свойств материалов;

4) доведением невидимой кристаллизации до определенной стадии можно будет более уверенно производить «тонкую подгонку» свойств стекол к заданным, не переплавляя их. Это имеет особенно большое значение в производстве высших сортов оптического стекла;

5) научное обоснование и возможность количественного учета изменения свойств стекол в процессе «старения», вследствие скрытых и очень медленных процессов кристаллизации при обычных условиях, например, «миграция» нулевой точки в термометрах, «старение» стеклянных нитей, оптических стекол и т. п.;

6) получение стекол со сверхмалой кристаллизационной способностью, практически не «стареющих»;

7) получение «идеального» стекла, т. е. практически с совершенно беспорядочной структурой, без кристаллитов и зародышей кристаллизации;

8) законы кристаллизации стекла легко можно будет перенести и на процессы кристаллизации других сходных материалов. Изучение механизма кристаллизации стекла — это изучение процессов кристаллизации вязких веществ вообще.

Изучить кинетику кристаллизации стекла — это значит исследовать и научиться контролировать обе стороны процесса: 1) появление и увеличение числа центров кристаллизации и 2) скорость их линейного роста при различных температурах. Скорости роста кристаллов в стадии видимой кристаллизации многократно исследовались прямыми микроскопическими методами. Наоборот, наиболее интересная область неявной (скрытой) кристаллизации почти совершенно не изучена, и в настоящее время нет достаточно эффективных прямых и надежных методов для ее изучения. Для этой цели могут быть пригодными пока лишь косвенные методы.

С непрерывным ростом степени упорядоченности и других структурных превращений в стекле непрерывно изменяются и многие его свойства, наиболее чувствительные к структурным преобразованиям. Таким образом, по скорости изменения некоторых свойств стекла в процессе изотермической обработки, измерение которых не вызывает затруднений, можно проследить и за скоростью его структурных изменений. Если измерение этих свойств при данной температуре затруднительно, можно «заморозить» структурное состояние стекла на любой стадии термической обработки резким охлаждением и исследовать его при обычных условиях.

Далее перечислены и кратко описаны как применяющиеся, так и предлагаемые прямые и косвенные методы, принципиально пригодные для исследования структурных изменений в стеклах.

1. Методы определения кристаллизационной способности стекол. Они наиболее широко и повседневно применяются

в настоящее время. Метод «стабильного падения температур» (И. Ф. Пономарев) и его дальнейшее развитие и усовершенствование — «политермический метод» (К. С. Куманин и Е. Я. Мухин), «метод массовой кристаллизации» (И. И. Китайгородский и Т. Н. Кешишян) и другие предназначены для определения оптимальной температуры кристаллизации и качественного определения кристаллизационной способности стекол. Для определения кинетики кристаллизации результаты таких методов носят сугубо качественный характер.

Наиболее совершенные из таких методов — метод закалки и более упрощенные его варианты — используются для определения скорости роста кристаллов стекла при различных температурах. Они сводятся по существу к рассмотренным далее оптическим методам (микроскопическим и петрографическим).

2. Обнаружение центров кристаллизации и невидимых кристаллов методом термического «проявления». Метод, разработанный и предложенный Тамманом для органических стекол, является, по-видимому, единственным из существующих в настоящее время методов определения количества центров кристаллизации и невидимых кристаллов. Небольшое количество исследуемого стекла очень быстро нагревается или охлаждается до температуры максимальной скорости роста кристаллов. При этом невидимые прежде кристаллы и центры кристаллизации превращаются в видимые, которые можно подсчитать и исследовать под микроскопом. Основным недостатком метода состоит в том, что не учитывается появление зародышей и рост их до размеров видимых кристаллов во время изменения температуры и «термического проявления».

На эти недостатки методики указывалось ранее. К сожалению, метод Таммана больше критиковали, чем совершенствовали, в то время как усовершенствованный метод Таммана мог бы стать одним из лучших методов исследования процессов появления и роста зародышей в стекле. Его усовершенствование могло бы идти по следующим направлениям: 1) для исследований необходимо использовать микроскопические количества расплавленного и перегретого стекла (для разрушения существующих «островков» упорядоченности в вязком расплаве) с последующим очень резким охлаждением (например, закалкой в ртути); 2) минимально сократить «мертвое» время опыта, т. е. время разогревания или охлаждения образцов при термической обработке и переходе к температуре «проявления»; 3) исследовать не только количество «проявившихся» кристаллов стекла, но и размеры последних. Зная скорость роста кристаллов при температуре «проявления», время «проявления» и размеры «проявившихся» кристаллов, нетрудно определить, какие размеры они имели в исходном состоянии стекла. Таким методом можно

определить кристаллы, центры которых появились только в процессе перехода к температуре «проявления» и в течение процесса «проявления».

3. Экстраполяционные методы. Со времени появления достаточно устойчивого зародыша до момента «соприкосновения» растущего кристалла с другим кристаллом линейная скорость его роста при строго постоянных температуре и других условиях опыта практически постоянна. Доведя процесс кристаллизации при изотермической обработке до видимой стадии, измеряют обычными микроскопическими методами скорости роста кристаллов различных фаз, а также количество, размеры, форму кристаллов и распределение их по массе стекла в данный момент времени. По известным скоростям роста кристаллов можно восстановить структурную картину образца стекла в любой предшествующий момент термической обработки, в том числе и в то время, когда кристаллы были невидимы даже в исходном образце.

Этот простой и многообещающий метод еще никем не применялся в полной мере, хотя он сулит очень большие возможности при исследовании структурных изменений стекол.

4. Петрографические методы исследования структуры закристаллизованных стекол. Когда кристаллы в стекле достигают видимых размеров (больше длины световой волны), их можно исследовать под микроскопом: подсчитать их количество в единице объема, определить размеры и форму, изучить их распределение по массе стекла. С помощью поляризационной микроскопии и других петрографических методов можно по оптическим характеристикам и форме кристаллов определить их фазовую принадлежность.

Эти наиболее надежные прямые методы не требуют замены. Их можно лишь несколько усовершенствовать и приспособить для тех или иных частных целей: например, для исследования закристаллизованных стекол весьма полезным оказалось бы применение стереоскопической микроскопии с увеличением до $1000\times$.

Однако эти методы совершенно бессильны для обнаружения и исследования кристалликов, меньших длины световой волны ($\sim 5000\text{Å}$). Частичное расширение их возможностей дали бы методы ультрафиолетовой микроскопии и ультрамикроскопии, рассмотренные далее.

5. Ультрафиолетовая микроскопия. Длина волны ультрафиолетового света значительно меньше, чем видимого. С помощью высококачественного ультрафиолетового микроскопа можно обнаружить и исследовать более мелкие, чем в видимом свете, кристаллики стекла. Однако это сопряжено с целым рядом трудностей: несовершенство кварцевой оптики, практическая непригодность ее для лучей с длиной волны, меньшей $1800\text{--}2000\text{Å}$, поглощение таких лучей в воздухе,

сильное поглощение их даже в очень тонких слоях стекла и недостатки преобразования невидимого изображения в видимое, значительно снижающие разрешающую способность таких микроскопов.

В дальнейшем, когда появятся вакуумные ультрафиолетовые микроскопы с отражательной оптикой, пригодные для самых коротких ультрафиолетовых лучей (вплоть до 20\AA), они могут оказаться полезными и для исследования микрокристаллов стекла.

Вполне вероятно, что для этой цели могут быть использованы разрабатываемые ныне рентгеновская и другие виды коротковолновой микроскопии.

6. Методы ультрамикроскопии и фазово-контрастной микроскопии. Методы ультрамикроскопии хотя и не дают возможности определить размер и форму частичек, но с их помощью можно констатировать их наличие и подсчитать последние. С помощью щелевых ультрамикроскопов удастся обнаруживать частицы размером до $6-10\text{ м}\mu$, а иммерсионными — до $2\text{ м}\mu$. Для обнаружения зародышей кристаллизации и кристаллитов в стекле такие методы пока не применялись. Однако, возможно, что они могут быть весьма ценными и полезными и для этой цели, особенно в сочетании с методами фазово-контрастной микроскопии.

7. Рефрактометрические методы. В процессе появления и роста кристаллов будет соответственно изменяться и средний коэффициент преломления стекла. Измеряя изменения n сильно закаленного образца в процессе длительных изотермических выдержек при температурах примерно от 50°C до температуры размягчения, можно косвенно проследить за кинетикой его кристаллизации.

Изменения n стекол в процессе длительной изо- и политермической их обработки исследовались многократно. Эти явления в силикатных стеклах объяснялись процессами поликристаллических превращений кварца. Наряду с этими процессами при любой температуре (даже при комнатной) происходит медленное упорядочение структуры стекла. Последняя постепенно приближается к равновесному состоянию. Изменения n от упорядочения структуры более значительны. Этот метод пригоден для исследования роста невидимых кристаллов всех размеров, особенно в интервале $20-2000\text{\AA}$. Но он вряд ли годится для исследования скорости появления и процессов формирования зародышей.

Такие исследования при высоких температурах ($350-800^\circ\text{C}$) связаны со значительными экспериментальными затруднениями — разработкой новых высокотемпературных прецизионных методов определения показателя преломления. Эти трудности можно обойти, «замораживая» очень резким охлаждением структуру стекла на определенной стадии тер-

мической обработки и измеряя n обычными методами при комнатной температуре.

8. Дилатометрические и другие однопипные методы. При выдержке сильно закаленного стеклянного образца (с минимальной упорядоченностью структуры) длительное время при одинаковой температуре в нем происходит постепенное упорядочение структуры стекла и более плотная упаковка его частиц. Если эти процессы протекают при температурах ниже T_g , то вследствие этого: а) образец сокращается в размерах (одинаково по всем направлениям), т. е. уменьшаются его объем и линейные размеры и возрастает удельный вес; б) вследствие различий в кинетике таких процессов по всему объему стекла, в нем могут возникать микротрещины субмолекулярных размеров.

Чем более однородны химический состав образца и температурное поле экспозиции в объеме образца, тем незначительнее роль второго процесса и тем точнее отражает сокращение объема образца его истинное уплотнение в процессе кристаллизации.

Таким образом, регистрируя, например с помощью дилатометра Шевенара, изменение длины (сокращение!) образцов стекла, выдерживаемых длительное время при строго постоянной температуре, можно по Δl судить о скорости протекания процессов кристаллизации.

Изменение размеров и плотности стеклянных образцов в процессе изотермической выдержки изучалось многими исследователями. Частично это было связано с изучением «миграции точки нуля» термометрических стекол. Однако до сих пор не сопоставлена четко скорость этого процесса со скоростью кристаллизации.

Поисковые исследования, проведенные в проблемной лаборатории силикатов и стекла Белорусского политехнического института им. И. В. Сталина, дают основание утверждать, что этот метод может быть наиболее простым и эффективным косвенным методом изучения кинетики скрытой кристаллизации стекла. Сокращение размеров образцов вызывается главным образом ростом кристаллов. Изменения от появления центров незначительны. Оба процесса могут быть разделены по форме кривой « Δl — время»; таким же образом можно, по мнению авторов, выделить эффекты от возможных поликристаллических превращений сеткообразователей стекол. Результаты исследований будут в скором времени опубликованы.

Опыты, проведенные при низких температурах, со всей убедительностью показывают, что процессы кристаллизации протекают, хотя и с ничтожно малой скоростью, при температурах 50 и 70°C. Нет никаких оснований отрицать их наличие и при более низких температурах. Этим, по-видимому,

и объясняются процессы «старения» стекла при очень длительном его хранении.

9. Дифференциальный термический анализ. При кристаллизации потенциальная энергия упорядочивающихся частиц стекла уменьшается. Избыточное количество ее выделяется в виде тепла. Исследуя методами дифференциального термического анализа медленное остывание расплавленных и нагретых до высокой температуры (например, до 1700°C) исследуемого стекла и некристаллизующегося специально подобранного эталонного вещества (с одинаковой теплоемкостью и теплоотдачей), можно по скорости выделения в стекле избыточного «кристаллизационного» тепла исследовать полную кинетику структурных процессов, происходящих при охлаждении расплавленного стекла. Сильный перегрев стекла необходим для полного уничтожения «островков» кристаллизации и для изучения кинетики структурных процессов от состояния «нулевой» закристаллизованности, т. е. от состояния аморфного расплава.

Аналогично можно исследовать структурные изменения, происходящие в стекле, и в процессе его плавления. Это единственный, по-видимому, метод для исследования структурных процессов в расплавленных стеклах. Этим он особенно ценен. Он не очень сложен; применение его сулит большие возможности. Не следует забывать, конечно, о возможных экзо- и эндотермических реакциях в расплавах. Однако эти процессы нетрудно учесть, проведя некоторые вспомогательные исследования.

Методы дифференциального термического анализа широко используются главным образом для исследования химических реакций в расплавах разных веществ и их термических характеристик.

10. Определение теплот растворения. Как известно, теплота растворения одного и того же вещества в кристаллическом и аморфном состояниях различна. Такие опыты с кристаллическим и аморфным кремнеземом проводил Таммап. В дальнейшем эта методика, основные трудности которой состоят в измерении небольших количеств теплоты и подборе материалов, устойчивых против сильнодействующих растворителей — HF , HCl и др. — была значительно усовершенствована. Такими методами определяются теплоты растворения силикатов. Но для определения степени закристаллизованности стекол такая методика, насколько известно, не применялась.

11. Определение температур размягчения. Температура размягчения стекла зависит от степени его закристаллизованности и может в известной мере характеризовать последнюю.

Однако ценность такого метода невелика, так как он пригоден только для исследования стекол с видимой кристалли-

защией, а для изучения структуры последних существуют более простые, надёжные и точные оптические методы, рассмотренные ранее.

12. Определение теплоёмкости и теплопроводности. Степень упорядоченности стекла можно определять и по его теплоёмкости. Однако нагревания и охлаждения образца, неизбежные при таких измерениях, могут значительно изменить его исходную структуру. Несравненно больше возможности дают прецизионные методы низкотемпературной теплоёмкости. С их помощью получены некоторые сведения о строении силикатных стекол.

Пригодны для этой цели и измерения теплопроводности. Трудно сказать, насколько чувствительным будет этот метод. Но он вряд ли будет пригоден для исследования первичных этапов кристаллизации.

13. Определение растворимости в кислотах и щелочах. Неоднократными исследованиями установлено, что растворимость закристаллизованных стекол в кислотах и щелочах во много раз ниже, чем незакристаллизованных. Используя эти данные, можно было бы найти зависимость между степенью упорядоченности структуры стекла и его растворимостью.

14. Методы микротравления и выщелачивания. Исходя из п. 13, к стеклам можно применять методы травления шлифов. Для выявления сверхтонких деталей структуры необходимы особые прецизионные методы травления и приготовления таких микрошлифов. Исследуя микрогеометрию поверхности последними методами интерференционной или электронной микроскопии (особенно отражательной и термоионной эмиссионной микроскопии), можно изучить микроструктуру стекол.

Сходные методы многократно применялись для исследования структуры металлов. Для стекол они использовались с другой целью. Разновидностью этих методов можно считать широко применяющееся выщелачивание натриево-боросиликатных стекол и исследование структуры оставшегося кремнеземистого скелета стекла. Может быть, в дальнейшем удастся разработать аналогичные методы избирательного объёмного растворения (при специально подобранных условиях и растворителях) отдельных компонентов и других стекол с сохранением их стеклообразующего каркаса.

15. Спектроскопические методы. Под таким названием подразумеваются все методы исследования строения и структуры стекла по его спектрам поглощения, отражения и люминесценции в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра, а также по спектрам комбинационного рассеяния света. Из всех существующих это наиболее совершенные и точные методы изучения строения вещества.

Однако из-за их сложности, отсутствия достаточно разработанной теории спектров твердых тел, а также сложности

строения стекол (а соответственно и их спектров) выводы этих методов часто бывают неоднозначны и нередко оспариваются.

Этим методам принадлежит будущее. В настоящее время они более пригодны для исследований строения стекла и менее — для определения степени упорядоченности его структуры.

16. Рассеяние света и прецизионная нефелометрия. Всякая оптическая неоднородность, в том числе и «островки упорядоченности» — зародыши и кристаллиты, — рассеивают свет. По индикатриссам рассеяния можно определить средний «эффективный радиус» рассеивающих частиц.

В опубликованных работах были исследованы лишь сильно опалесцирующие и молочные стекла, причем определялся только средний эффективный радиус «микроостровков» расслоения. Не учитывалось распределение их по размерам, фазам и форме; результаты таких работ имеют весьма относительную ценность. А между тем этот метод наиболее эффективный. При надлежащей разработке с его помощью возможно определять количества, размер и даже форму кристаллов в стеклах практически во всем интервале их кристаллизации. Для области «сплошной» кристаллизации существуют достаточно надежные оптические методы.

Этот метод будет незаменим при исследовании скрытой кристаллизации. Очень ценные сведения о структуре стекол можно получить из исследований спектрального состава света, рассеянного под разными углами. Однако разработке этих методов должны предшествовать некоторые теоретические и экспериментальные исследования: изучение элементарных (т. е. для частиц одинакового размера, формы и оптических свойств) монохроматических и полихроматических индикатрисс, разработка методов разложения сложных индикатрисс на элементарные, влияние на вид индикатрисс формы частиц и т. п.

После лабораторной разработки этих методов можно было бы предложить для исследования структуры стекол более простые методы прецизионной нефелометрии.

Аналогичное значение будут иметь и методы изучения рассеяния света поверхностью стекла.

17. Методы рентгеноструктурного анализа. Рентгеновские методы в настоящее время являются основными методами исследования строения веществ. О них можно сказать то же, что и о спектроскопических: из-за недостаточного развития теории рассеяния и отражения рентгеновских лучей различными реальными телами, сложности интерпретации опытных данных, выводы рентгеновских исследований при опытах со стеклами неоднозначны и часто оспариваются.

Этим методам также принадлежит будущее. Они универ-

сальны, так как пригодны для исследования строения и структуры как идеально аморфных стекол, так и стекол со скрытой или видимой кристаллизацией.

18. Электронная микроскопия. Применение электронного микроскопа весьма ценно для исследования микрорельефа поверхностей, размеров и формы частичек тонких порошков, осадков, пыли и др. Это — прямые и незаменимые методы исследования формы и размера кристалликов, образующихся на поверхности стекол. Возможность их применения для исследования объёмной структуры стекла обсуждалась в п. 14.

Для исследования микрогеометрии поверхности стекла наиболее пригодны методы отражательной и термоионной эмиссионной электронной микроскопии. Однако этих приборов еще очень мало и разрешающая способность их невелика. Возможности электронно-микроскопических исследований методами отпечатков часто сильно переоцениваются: не учитываются погрешности от загрязнения отпечатков, неодинаковой толщины последних, недостаточно точного «копирования» микрорельефа подлинника, погрешности многоступенчатых преобразований отпечатков, неоднородности «оттенения», а также от изменений, происходящих в них под действием мощного электронного пучка.

Электронно-микроскопические методы практически мало пригодны для исследования первичных процессов кристаллизации, где размеры затравок и кристаллитов не превышают 200 Å.

19. Электроно- и нейтронографические методы. Очень ценные сведения о строении вещества, в том числе и стекол, можно получить с помощью электронографических и нейтронографических методов. Эти методы, особенно последние, только еще разрабатываются, совершенствуются и внедряются.

Они более пригодны для исследования строения стекла и первичных стадий кристаллизации.

20. Исследование электропроводности и диэлектрических потерь. В последнее время установлено, что электропроводность частично закристаллизованных стекол определяется главным образом электропроводностью незакристаллизованной массы стекла. Отсюда следует, что электропроводность стекол резко падает с увеличением степени их закристаллизованности. От последнего фактора более или менее зависит и величина диэлектрических потерь. Используя эти зависимости, особенно первую, можно разработать простые и достаточно чувствительные методы определения степени закристаллизованности стекла.

Они применимы лишь тогда, когда уже значительная часть стекла закристаллизована.

21. Исследование прочностных свойств. Если процесс кри-

сталлизации стекла достигает известной стадии, то в зависимости от степени закристаллизованности меняются почти все его механические свойства:

а) пределы прочности на разрыв, изгиб, сжатие, срез, удар и др.;

б) модули упругости, сдвига и т. п.;

в) микротвердость;

г) многие другие механические свойства.

Пригодность некоторых из этих методов: определения прочности стекол на изгиб, микротвердости (на приборе ПМТ-3) и модуля упругости — для качественных и полуквантитативных характеристик степени закристаллизованности подтверждается нашими предварительными исследованиями. Все эти методы очень чувствительны к однородности стеклокристаллической структуры. Неоднородная кристаллизация стекол не только не повышает их механические характеристики, но иногда значительно снижает.

22. Определение скорости ультразвука в стекле (обычными методами и приборами).

23. Измерение внутреннего трения стекла при комнатной температуре (методом крутильных колебаний или динамическими методами).

Оба эти свойства зависят от механических характеристик стекла, а следовательно, и от его структуры. Они будут более чувствительны и применимы преимущественно для стекол с видимой кристаллизацией.

24. Некоторые суждения о стеклокристаллической структуре образцов можно сделать и по их термостойкости, которая тоже сильно зависит от механических свойств. Однако эта зависимость весьма сложна и неоднозначна.

В обзоре перечислены и обсуждены различные методы исследования кинетики кристаллизации и структурно-кристаллического состояния стекол; одна часть этих методов уже применяется в настоящее время, другая часть предложена для использования. Среди и тех и других встречаются методы, имеющие далеко неодинаковое значение и перспективы.

Значение и применимость рассмотренных методов для исследования структуры стекла на различных стадиях его кристаллизации показана на схеме. Здесь перечислены все описанные ранее методы (под теми же номерами, что и в тексте). Линиями с утолщениями показаны пределы их применения в зависимости от размеров кристаллических образований в стеклах. В верхней части схемы указаны размеры затравок, кристаллитов и кристаллов. В интервале размеров их от 0 до 0,2 μ кристаллизация проходит в неясной, скрытой форме. Когда кристаллы перерастают размеры 0,2 μ , кристаллизация становится видимой. Утолщения на черных линиях

Методы исследования стеклокристаллической структуры

Методы исследования	Размеры „кристаллических“ образований									
	Скрытая (невявяная) кристаллизоц					Видимая кристаллизоц				
	0-5 Å	5-20 Å	20-50 Å	50-200 Å	200-500 Å	0,05-0,2 μ	0,2-1 μ	1-10 μ	10-100 μ	>0,1 мм
Группа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Определение кристаллизационной способности									
2	Термическое „проявление“									
3	Экстраполяционные методы									
4	Петрографические									
5	Ультрафиолетовая микроскопия									
6	Ультра-и фазово-контрастная микроскопия									
7	Рефрактометрия									
8	Диатометрия									
9	Термоанализ									
10	Определение теплот растворения									
11	Определение температуры размягчения									
12	Определение теплоемкости и теплопроводности									
13	Кислото-и щелочестойкость									
14	Микротравление									
15	Спектроскопия									
16	Рассеяние света и нефелометрия									
17	Рентгенструктурный анализ									
18	Электронная микроскопия									
19	Электроно-и нейтронография									
20	Электропроводность и диэлектрические потери									
21	Определение прочностных свойств									
22	Определение скорости ультразвука									
23	Определение внутреннего трения									
24	Определение термостойкости									

обозначают область наиболее эффективного применения указанных методов исследования. Показанные на схеме пределы применимости, конечно, в известной степени условны и зависят от уровня техники экспериментирования.