

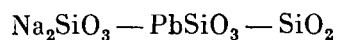
Доклады Академии Наук СССР

1937. Том XIV, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. А. БРАКАУ, Е. Я. МУХИН и М. С. ГЕНРИХ

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ



(Представлено академиком И. В. Гребенчиковым 5 I 1937)

Изученная нами система является частью системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$, часть которой изучена была ранее и опубликована (¹).

Выбор этой системы в качестве предмета исследования обусловлен тем, что она представляет интерес для оптического стекловарения, где стекла с высоким содержанием свинца составляют класс флинтгов.

Настоящая работа является одной из цикла работ, предпринятых по предложению акад. И. В. Гребенщикова и имеющих целью всестороннее изучение физико-химических свойств простейших силикатных систем, образующих стекла.

Так как из числа тройных силикатных систем, содержащих щелочные окислы, изучено большее число с окисью натрия, чем с окисью калия, то больший интерес представляет натровая система ради сравнений с другими системами.

Метод работы

При исследовании силикатных систем мы пользовались параллельно двумя методами: статическим и кристаллооптическим.

Статический метод, впервые развитый американскими исследователями (²), является в настоящее время наиболее распространенным при изучении диаграмм плавкости силикатов, а метод кристаллооптический применяется лишь как подсобный к статическому методу.

В нашей трудно кристаллизующейся системе кристаллооптический метод дал наиболее ценный материал, так как в процессе кристаллизации можно определить не только свойства выделяющихся фаз, но и порядок их выделения.

Эксперименты производились по следующей схеме. Стекла получались путем сплавления химически чистых препаратов SiO_2 , PbO и Na_2CO_3 в платиновом тигле, нагреваемом в электрической печи. Предварительное определение температуры, наиболее благоприятной для их кристаллизации (близость максимумов скорости кристаллизации и скорости роста кристаллов), дает возможность сократить время, необходимое для кристаллизации стекол.

Это определение осуществлялось путем помещения стеклообразных образцов на платиновой лодочке в печь, имевшую неравномерное, но известное распределение температур по своей длине (3). При выдерживании лодочки в печи отмечалась температура той ее зоны, в которой начиналась кристаллизация, обычно на 50—100° ниже температуры ликвидуса. Затем при этой же температуре производилась кристаллизация образца данного стекла в печи с постоянной и равномерной температурой. Для наблюдения за ходом кристаллизации стекло временами вынималось из печи и исследовалось под микроскопом. Просмотр образца производился сначала без раздробления, что давало возможность особенно отчетливо наблюдать кристаллическую форму выделяющихся фаз. При дальнейшем ходе кристаллизации изучение выделяющихся кристаллов производилось иммерсионным методом.

Кристаллизация при оптимальной температуре 50—100° ниже ликвидуса протекает с выделением кристаллических фаз из стекла в том же порядке, как и при медленном равновесном охлаждении расплава.

Это правило, впервые установленное нами, специально проверено более, чем на 60 образцах. Оно справедливо для всей системы. Исключение наблюдалось лишь на стеклах, имеющих состав, близкий к составу инконгруэнтных соединений (подробнее см. ниже).

В закристаллизованных образцах, полученных указанным выше образом, статическим методом устанавливалась температура полного исчезновения кристаллов (ликвидус), а также в большинстве образцов и температуры исчезновения отдельных кристаллических фаз.

Описание тройных соединений

Кроме силикатов, состоящих из двух компонентов: Na_2OSiO_2 , $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$ (4) и PbOSiO_2 (5), в тройной системе найдено образование пяти силикатов, отвечающих соединениям из трех компонентов. Эти соединения дают хорошо образованные кристаллы.

Формулы этих соединений и их главные свойства приведены в табл. 1.

Формула силиката IV может быть написана, как соединение двух молекул метасиликатов в отношении 1:2, т. е. $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 2\text{PbSiO}_3$, силикат I можно представить в виде $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot 2\text{PbSiO}_3$, формула силиката V расшифровывается, как $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9\cdot 3\text{PbSiO}_3$. Силикат $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ не образуется при кристаллизации двойной системы, но на его существование имеются указания в литературе (6). Соединение $\text{Na}_2\text{O}_3\text{PbO}_6\text{SiO}_2$ встречается в виде двух модификаций (силикаты II и III); формула его аналогична формуле девитрита $\text{Na}_2\text{O}_3\text{CaO}_6\text{SiO}_2$. Формула, приписываемая нами силикату VI, довольно сложна, но попытки дать этому соединению другую более простую формулу, например $\text{Na}_2\text{OPbO}_4\text{SiO}_2$, приводят к противоречию с опытными данными и анализом. Температуры плавления всех этих силикатов сравнительно низки. Даже силикаты II и V, относительно более трудноплавкие, имеют температуру плавления лишь немногим выше 700°.

Двойные силикаты обладают более высокими температурами плавления: $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$ —874°, Na_2OSiO_2 —1088°, PbOSiO_2 —766°. Соединения I, V и VI являются инконгруэнтно плавящимися, но соответствующие поля кристаллизации лежат близко к составу этих соединений. Остальные соединения, конгруэнтно плавящиеся, имеют на поверхности ликвидуса весьма пологий максимум. Соединение $\text{Na}_2\text{O}_3\text{PbO}_6\text{SiO}_2$ имеет две полиморфные модификации II и III: первая устойчива при температуре выше 540°,

Таблица 1

Род кристаллов	I	II	III	IV	V	VI
Состав	$\text{Na}_2\text{O}_2\text{PbO}_4\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}_3\text{PbO}_6\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}_3\text{PbO}_6\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}_2\text{PbO}_3\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}_3\text{PbO}_7\text{SiO}_2$	$3\text{Na}_2\text{O}_3\text{PbO}_{11}\text{SiO}_2$
Темп. плавления, °С	635 *	717	540 **	615	725 *	645 *
Система	Ромбическая	Тетрагональная	Ромбическая	Моноклиная	Гексагональная	Моноклиная
Форма кристаллов	Радиальные пучки игол	Комбинац. бипирамиды с призмой II рода. Вытянуты по оси z	Бипирамида	—	Комбинац. ромбоэдра с пинакоидом. Сплощенины по оси z	Тонкие таблички в виде ромба
Слайность	Совершен. удлин.	Отсутствует	Заметная	Совершенная	Заметная по 001	Совершен. стор. ромба
N_g	1.782	1.707	1.744	1.790	1.750	1.681
N_p	1.744	1.704	1.719	1.691	1.726	1.617
Двупреломл.	0.038	0.003	0.025	0.099	0.024	0.064
Оптич. знак	—	Положит.	—	—	Отрицат.	—

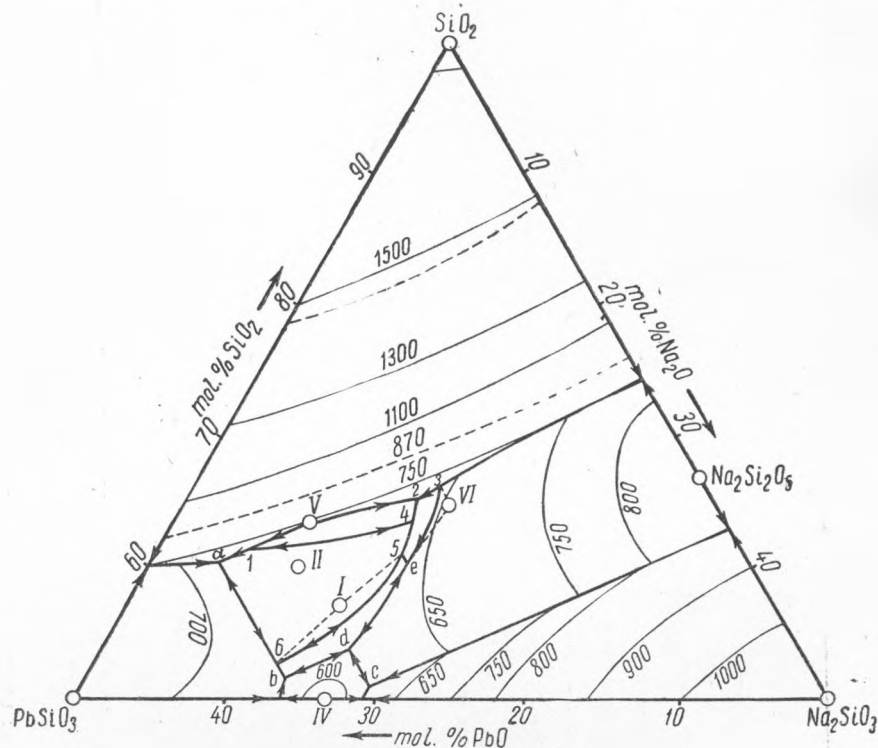
* Указывается темп. разложения, так как соединение плавится инконгруэнтно.

** Указывается темп. превращения, крист. III—крист. II.

вторая ниже, и так как эта температура превращения ниже эвтектик в системе, то поле, отвечающее силикату III, отсутствует.

Все силикаты обладают весьма характерными кристаллооптическими свойствами, что дает возможность легко их отличать друг от друга (табл. 1).

Силикат II дает твердые растворы с ограниченной смешиваемостью с PbSiO_3 ; по мере увеличения содержания свинца показатели преломления кристаллов силиката II увеличиваются, причем N_p растет быстрее (с 1.704



до 1.712), чем N_g (с 1.707 до 1.709), и вследствие этого кристаллы из оптически положительных делаются оптически отрицательными. В области, где N_p становится равным N_g , кристаллы являются не двупреломляющими. Силикат V дает твердые растворы с ограниченной смешиваемостью с силикатом VI, и при этом его показатели уменьшаются. N_g изменяется от 1.750 до 1.725, а двупреломление заметно не изменяется.

Поля кристаллизации диаграммы системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—PbSiO}_3\text{—SiO}_2$

Всего изучено в системе более полутора ста образцов, причем состав их контролировался химическим анализом. Вся диаграмма разделяется на 9 полей кристаллизации в соответствии с выделением в каждом из полей в качестве первичной фазы одного из следующих соединений: SiO_2^* ,

* Ради краткости мы не подразделяем здесь поле кремнезема на три, соответственно его полиморфным модификациям. На фигуре границы областей кварца, тридимита и кристобалита обозначены пунктиром.

$PbOSiO_2$, Na_2OSiO_2 , Na_2O2SiO_2 , $Na_2O2PbO3SiO_2$, $Na_2O2PbO4SiO_2$, $Na_2O3PbO6SiO_2$, $Na_2O3PbO7SiO_2$ и $3Na_2O3PbO11SiO_2$ (см. фигуру и табл. 1).

В центральной части системы температуры поверхности ликвидуса близки друг к другу, и поля кристаллизации малы. На пограничных линиях, отделяющих поля кристаллизации одно от другого, направление падения температур равновесия указано стрелками. В системе образуется пять тройных эвтектик, обозначенных на диаграмме буквами, и шесть переходных точек, обозначенных арабскими цифрами. Соответственные температуры даны в табл. 2.

Таблица 2

Обозначения на фигуре	a	b	c	d	e	1	2	3	4	5	6
Температура, °С . . .	670	580	575	570	610	685	640	643	630	620	630

Силикаты I, V и VI, как плавящиеся инконгруэнтно, лежат в соседних полях кристаллизации: I в поле II, V в поле SiO_2 и VI в поле $Na_2Si_2O_5$ (см. фигуру).

На полях II и $Na_2Si_2O_5$ диаграммы плавкости пунктирными линиями выделены области около инконгруэнтнов I и VI, в которых равновесная кристаллизация происходит с полной ресорбцией первичной фазы и образованием инконгруэнта.

Эти области полей называются нами «ресорбционными».

В этих областях при кристаллизации стекол выдерживанием их при температуре ниже разложения инконгруэнта на $80-100^\circ$ наблюдается отступление от правила выделения кристаллических фаз, приведенного выше (см. метод работы), а именно: первыми выделяются непосредственно кристаллы инконгруэнта, а не первичной фазы.

Если кристаллизацию вести при более высокой температуре, то первыми в стекле выделяются кристаллы первичной фазы, и кристаллизация идет, как при равновесном охлаждении, т. е. в этом случае правило, указанное выше, соблюдается.

Изученная нами диаграмма указывает области легкоплавких стекол, обладающих малой способностью к кристаллизации (заруханию). Наивысшая температура расстекловывания лежит для них около 700° и ниже.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность академику И. В. Гребенчикову за постоянное внимание и интерес к этой работе.

Государственный оптический институт.
Ленинград

Поступило
5 I 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Кракау, Известия Сектора физико-химического анализа Академии Наук СССР, VIII, 331 (1936). ² E. S. Shepherd, a. G. A. Rankin, Am. J. Sci., 28, 293 (1909). ³ J. Popomareff, ZS. anorg. Chem., 89, 383—392 (1915). ⁴ И. В. Гребенчиков и К. А. Кракау, Труды Государственного оптического института, вып. 45. ⁵ К. А. Кракау, там же., вып. 70. ⁶ S. C. Warton, J. Soc. Glass Techn., 15, 354 (1931).