



# Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

B. Švecov (B. Schwezow), La dissociation en couches du verre à la congélation,  
*Bulletin de l'Académie des Sciences de l'URSS. Classe des sciences mathématiques et na*, 1931,  
Issue 8, 1141–1150

<https://www.mathnet.ru/eng/im5257>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.91

May 23, 2025, 17:52:02



## О РАССЛАИВАНИИ СТЕКЛА ПРИ ЕГО ЗАСТЫВАНИИ

Б. С. ШВЕЦОВА

*(Представлено академиком В. Ф. Миткевичем)*

При затвердевании растворов выделяющаяся твердая фаза обычно отличается по своему химическому составу от жидкости. Вначале из раствора выпадает та компонента, по отношению к которой раствор оказывается пересыщенным при данных температуре и давлении, причем непрерывно изменяется состав раствора и понижается температура его дальнейшего затвердевания. Затем, в случае многокомпонентного раствора, к продолжающейся выделяться первой компоненте присоединяется вторая, третья и т. д., пока состав раствора не сделается по отношению ко всей многокомпонентной системе эвтектическим. Тогда и только тогда остающийся раствор затвердеет, как одно целое, без изменения химического состава и при постоянной температуре, подобно химическому индивидууму.

Выделившийся при таких условиях осадок обнаруживает послойное изменение состава. Вполне однородный раствор образует таким образом при затвердевании неоднородное твердое тело: он расслаивается.

Описанный процесс имеет большое практическое значение при естественном или искусственном выделении солей из их растворов, а также при затвердевании металлических сплавов. Наблюдающееся в последнем случае расслоение первоначально однородного жидкого сплава носит название ликвации.

Величина расслоения или, что то же, степень неоднородности затвердевшего раствора зависит от скорости понижения его температуры. Чем медленнее ведется охлаждение раствора, тем больше получится расслаивание. Наоборот, при быстром охлаждении расслаивание более или менее

затушевывается и, например, можно создать такой режим охлаждения некоторых металлических сплавов, при котором ликвация в них практически почти полностью будет отсутствовать.

Однако, встречаются и исключения из этого правила. Если взять раствор таких веществ, взаимная растворимость которых ограничена (например, вода + серный эфир или вода + фенол), то расслаивание его может наступить еще в жидкой фазе. В этом случае четкое расслоение сохранится и при затвердевании раствора, независимо от скорости охлаждения последнего.

Возникает вопрос: не может ли при определенных условиях сопровождаться расслаиванием застывание стекла?

Правда, процесс застывания стекла существенно отличается от затвердевания растворов. Там первоначально гомогенная система в определенный момент делается гетерогенной, причем наряду с жидкой фазой появляются одна или несколько твердых. В случае же стекла гомогенность системы сохраняется неизменной в течение всего процесса застывания, вследствие чего приходится рассматривать стекло, как переохлажденную жидкость, и только огромная вязкость этой жидкости приближает ее по некоторым свойствам к твердым веществам. Таким образом, ставя вопрос о расслаивании стекла при его застывании, заранее приходится исключить возможность получения неоднородности за счет выделения какой-либо твердой фазы, отличающейся по своему составу от остающейся расплавленной стекломассы.

При нормальном застывании стекла никакого выделения кристаллов не наблюдается. Образование же кристаллов при ненормальном застывании стекла квалифицируется, как его «зарухание» или «расстекловывание», т. е. как утрата стекловидного состояния. Но нет ничего абсурдного или невероятного в допущении, что в состав расплавленной стекломассы могут входить такие силикаты, взаимная растворимость которых ограничена. Если критическая точка этих силикатов лежит при такой температуре, когда вязкость стекломассы сравнительно невелика и частицы ее достаточно подвижны, то имеются все данные для расслаивания стекла, которое не может быть устранено никаким дальнейшим перемешиванием и сохранится в застывшем стекле.

Итак, расслаивание стекла при застывании теоретически вполне возможно. Но происходит ли оно в действительности, и, если да, то при

каких условиях и для каких составов стекол, — может быть решено только непосредственным опытом.

Первые намеки на расслаивание свинцовых стекол имеются уже у Фарадея,<sup>1</sup> который при варке флинта нашел, что «на поверхности и на дне тигля получается масса весьма различной плотности». Объяснение этому явлению Фарадей видит в том, что «окись свинца настолько тяжела и вместе с тем легкоплавка, что сразу плавится и падает на дно тигля, чрезвычайно затрудняя естественное перемешивание массы».

Но наблюдение Фарадея стоит одиноко, а последующие исследователи этим вопросом совершенно не занимались.

Правда Гиффорд<sup>2</sup> в итоге 10-летней работы установил постоянное наличие колебаний показателя преломления в различных кусках стекла одной и той же плавки. К аналогичным выводам пришел Цшокке,<sup>3</sup> показавший, что благодаря неоднородности стекла, лишь 50% отшлифованных линз дает отклонение в величине фокусного расстояния меньше 0.5%, а у остальных уклонения могут доходить до 2.5%, тогда как теоретические расчеты и техника шлифовки позволяют получать фокусные расстояния с точностью до 0.1%. Отсюда Цшокке делает заключение, что «изготовление однородного оптического стекла — задача относительно которой нельзя сказать, разрешима ли она».

Но никто из цитированных авторов не приписывает неоднородность стекла его расслаиванию при застывании.

Поэтому представляло определенный интерес повторить наблюдение Фарадея над свинцовыми стеклами и поставить опыты по расслаиванию стекол другого состава, что и сделано автором настоящего сообщения в сотрудничестве с инженерами А. М. Веденевым, В. Подбельским и А. Паладиным. Пользуюсь случаем принести названным лицам мою глубокую благодарность.

Опыты были поставлены частью в Институте стекла (б. Институт силикатов), частью на стекольных заводах и распадаются на 3 серии.

1 M. Faraday. On the Manufacture of Glass for Optical Purposes. Phil. Trans., 1830. Цит. по сборн. «Оптическое стекло», Пгр. 1916.

2 J. W. Gifford. The Existing Limits of Uniformity in Producing Optical Glass. Proc. R. Soc., (A) 87.

3 Zschokke. Homogenität des optischen Glases. Zschr. f. Instr. 1909. Цит. по сборн. «Оптическое стекло», Пгр. 1916.

## ПЕРВАЯ СЕРИЯ ОПЫТОВ

Эта серия опытов была проведена в 1920 г. в Институте силикатов в сотрудничестве с инж. А. М. Веденевым и носила ориентировочный характер. Поставленная задача состояла в качественном установлении факта, расслаивается ли при застывании данное стекло.

В качестве материала для опытов были взяты следующие стекла:

- 1) Натрокальциевое зеркальное стекло, полученное с московской зеркальной фабрики, б. М. Франк.
- 2) Баритовый флинт неизвестного происхождения, кусок которого случайно нашелся в коллекциях Института силикатов.
- 3) Свинцовый хрусталь с Гусевского хрустального завода.
- 4) Свинцовый флинт с завода Шотта в Иене.

Для каждого опыта испытываемое стекло растиралось в агатовой ступке в тонкий порошок, тщательно перемешивалось и высыпалось для переплавки в фарфоровый тигель высотой около 25 мм. Переплавка производилась в электрической тигельной печи Гереуса, температура которой при помощи реостата постепенно доводилась в течение 5 час. до 1150 — 1160°C, поддерживалась на этой высоте в продолжении суток и затем также постепенно, в течение 6 — 7 час. доводилась до комнатной. Для отделения стекла от фарфорового тигля, последний вместе с поверхностным слоем стекла (которое могло изменить свой состав от сплавления со стенками тигля) обдирался при помощи наждачного круга.

Так как при расслаивании жидкостей последние должны расположиться по удельному весу, то для контроля расслаивания пикнометрически определялся удельный вес верхней и нижней части переплавленного стекла и сравнивался с удельным весом исходного стекла. В некоторых случаях дополнительный контроль производился при помощи химического анализа на содержание главных составных частей.

В итоге произведенных опытов получились следующие результаты.

1. Зеркальное (натрокальциевое) стекло. Определение удельного веса дало такие цифры:

|                           |        |
|---------------------------|--------|
| Исходное стекло . . . . . | 2.5324 |
| Переплавленное стекло {   |        |
| верхн. часть . . . . .    | 2.5244 |
| нижн. » . . . . .         | 2.5268 |

Картина получилась очень нечеткая.

Разница между удельными весами верхней и нижней части переплавленного стекла близка к ошибкам опыта и дает только намек на происшедшее расслаивание. Поэтому для окончательного решения вопроса пришлось проделать химический анализ, давший следующее:

|                            | Исходное<br>стекло в % | Переплавленное стекло: |                     |
|----------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
|                            |                        | Верхняя<br>часть в %   | Нижняя<br>часть в % |
| SiO <sub>2</sub> . . . . . | 70.24                  | 69.80                  | 71.22               |
| CaO . . . . .              | 14.34                  | 13.67                  | 15.17               |

Результаты анализа с несомненностью обнаруживают происшедшее расслаивание.

В опытах с натрокальциевым стеклом бросается в глаза уменьшение удельного веса при переплавке стекла — факт, причины которого остались невыясненными. Возможно, что это явление зависит от присутствия газов растворенных в стекле. При производстве зеркального стекла удаление из него образующихся во время варки газов производится весьма тщательно. При переплавке же истертого порошка, обладающего огромной поверхностью, газы легко могут вновь поглотиться расплавленным стеклом из воздуха и, благодаря значительной вязкости стекломассы, соответственно сравнительно невысокой температуре электрической печи, остаться в застывшем стекле в виде мельчайших, незаметных для невооруженного глаза пузырьков, которые и дают снижение удельного веса. Правдоподобность такого объяснения подтверждается опытами Уошберна, Фугита и Бентинга,<sup>1</sup> которые показали, что даже свободное от видимых пузырьков оптическое стекло содержит довольно значительное количество растворенных газов, как это можно видеть из следующей таблицы:

| Сорт стекла                    | Число см <sup>3</sup> газа, растворенных в 100 см <sup>3</sup> стекла |                               |                |       |
|--------------------------------|---|-------------------------------|----------------|-------|
|                                | O <sub>2</sub>  | CO <sub>2</sub> <sup>sp</sup> | N <sub>2</sub> | Всего |
| Баритовый флинт . . . . .      | 83  | 27                            | < 1            | 110   |
| Тоже . . . . .                 | 36  | 12                            | < 1            | 48    |
| Легкий флинт . . . . .         | 45  | 10                            | 3              | 58    |
| Боросиликат (пирекс) . . . . . | 6   | 5                             | 6              | 17    |

<sup>1</sup> Р. Дралле и Г. Кешпелер. Производство стекла, М. 1928, т. I, ч. 1, стр. 322.

2. Баритовый флинт. В этом случае для удельных весов получились следующие данные.

|                           | 1                      | 2      | Среднее |        |
|---------------------------|------------------------|--------|---------|--------|
| Исходное стекло . . . . . | 3.2196                 | 3.2178 | 3.2187  |        |
| Переплавленное стекло {   | верхн. часть . . . . . | 3.1926 | 3.1865  | 3.1895 |
|                           | нижн. » . . . . .      | 3.2164 | 3.1946  | 3.2055 |

Значительная разница в удельных весах между верхней и нижней частью переплавленного стекла с несомненностью указывает на происшедшее расслаивание.

Подобно натрокальциевому стеклу здесь также наблюдается уменьшение удельного веса при переплавке.

3. Свинцовый хрусталь. При определении удельного веса получились такие цифры:

|                           | 1                      | 2      | 3      | Среднее |        |
|---------------------------|------------------------|--------|--------|---------|--------|
| Исходное стекло . . . . . | 2.9205                 | —      | —      | 2.9205  |        |
| Переплавленное стекло {   | верхн. часть . . . . . | 2.8552 | 2.8572 | 2.8558  | 2.8561 |
|                           | нижн. « . . . . .      | 2.9007 | 2.9076 | 2.9023  | 2.9035 |

Тоже уменьшение удельного веса при переплавке, как и в ранее рассмотренных стеклах и большая разница между удельными весами верхней и нижней части переплавленного стекла, характеризующая сильное расслоение.

4. Свинцовый флинт. Определение удельного веса дало следующие результаты:

|                           | 1                      | 2      | Среднее |        |
|---------------------------|------------------------|--------|---------|--------|
| Исходное стекло . . . . . | 3.6504                 | —      | 3.6504  |        |
| Переплавленное стекло {   | верхн. часть . . . . . | 3.5980 | 3.5889  | 3.5934 |
|                           | нижн. » . . . . .      | 3.6640 | 3.6605  | 3.6623 |

Разница между удельными весами получилась еще большая, чем у свинцового хрусталя, что указывает на еще более сильное расслаивание.

С целью выяснить, как изменился при расслаивании состав стекла, был проделан его химический анализ, давший следующее:

|                            | Переплавленное стекло: |                      |                     |
|----------------------------|------------------------|----------------------|---------------------|
|                            | Исходное<br>стекло в % | Верхняя<br>часть в % | Нижняя<br>часть в % |
| SiO <sub>2</sub> . . . . . | 45.00                  | 47.48                | 45.58               |
| PbO . . . . .              | 49.09                  | 46.80                | 50.91               |

Результаты анализа показывают, что нижняя часть переплавленного стекла богаче окисью свинца, а верхняя часть — беднее ею по сравнению с исходным стеклом.

## ВТОРАЯ СЕРИЯ ОПЫТОВ

Проведенная I серия опытов с несомненностью устанавливает, что все испытанные стекла довольно разнообразного состава в большей или меньшей степени обнаруживают расслаивание при застывании.

Некоторая нечеткость этого явления в отдельных случаях, например, у натрокальциевого стекла, объясняется малыми размерами тигля, с одной стороны, и значительной вязкостью стекла при температуре тигельной печи (1150 — 1160° C), с другой, затрудняющими расслаивание.

Представляло определенный интерес повторить эти опыты в тиглях большего размера и провести их при более высокой температуре, т. е. при условиях, которые должны обеспечить более сильное расслаивание.

Такие опыты были проведены в сотрудничестве с инж. В. Подбельским в 1923 г. на Ключинском стекольном и на Гусевском хрустальном заводах.

Исследованию подвергались натронно-свинцовое и калийно-кальциевое стекло.

1. Натронно-свинцовое стекло. В качестве исходного материала для опыта было сварено стекло по следующему рецепту:

|                  |        |
|------------------|--------|
| Песка . . . . .  | 2000 г |
| Сурика . . . . . | 1000 » |
| Соды . . . . .   | 1300 » |

Варка велась в стекловаренной печи Гусевского хрустального завода в шамотном тигле высотой в 10 см и диаметром верхнего основания в 12 см, а нижнего в 10 см.

Сваренное стекло было вылито в ведро с холодной водой.

Раздробленное в мелкие куски стекло было засыпано в такой же шамотный тигель и поставлено в печь для переплавки. После 9-часового пребывания в печи тигель с жидким стеклом был перенесен в опечек для отжига стекла, обогреваемый полным огнем. Огонь постепенно уменьшался, наконец подача газа была прекращена, и тигель со стеклом медленно охлаждался в течение 19 час.

Затем тигель был разбит и содержимое его разделено на 3 последовательных слоя для дальнейшего исследования.

Определение удельного веса дало такие результаты:

|                         | 1    | 2    | 3     | Среднее |
|-------------------------|------|------|-------|---------|
| Верхняя часть . . . . . | 2.91 | 2.90 | 2.92  | 2.91    |
| Средняя » . . . . .     | 3.08 | 3.09 | 3.075 | 3.08    |
| Нижняя » . . . . .      | 3.19 | 3.21 | 3.23  | 3.21    |

Здесь расслаивание выражено уже очень резко, что еще более вывилось в результатах химического анализа:

|                         | SiO <sub>2</sub> | PbO   | Fe <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O |
|-------------------------|------------------|-------|--|-------------------|
| Верхняя часть . . . . . | 56.79            | 16.06 | 3.20   | 23.95             |
| Средняя » . . . . .     | 49.00            | 24.80 | 3.09   | 23.11             |
| Нижняя » . . . . .      | 42.00            | 27.11 | 3.10   | 27.79             |

Эти цифры показывают, что содержание окиси свинца правильно возрастает, а кремнезема убывает по направлению сверху вниз.

2. Калийно-кальциевое стекло. Исходным материалом для опытов послужил «богемский хрусталь», сваренный по рецепту:

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| Песка . . . . .             | 2000 г |
| Поташа . . . . .            | 720 »  |
| Мела . . . . .              | 260 »  |
| Перекиси марганца . . . . . | 75 »   |
| Мышьяка . . . . .           | 50 »   |

Варка производилась на Ключинском заводе ранее описанным способом. Охлаждение стекла велось при менее благоприятных условиях, чем на Гусевском заводе. За неимением на заводе опечка тигель с переплавленным жидким стеклом пришлось поместить в закальный рукав, засыпать его песком и оставить охлаждаться в течение 26 час.

Послойное определение удельного веса переплавленного стекла дало следующие результаты:

|                         |      |
|-------------------------|------|
| Верхняя часть . . . . . | 2.47 |
| Средняя » . . . . .     | 2.51 |
| Нижняя » . . . . .      | 2.53 |

Таким образом и для этого стекла расслаивание оказалось гораздо более сильно выраженным, чем в первой серии опытов, чего и следовало ожидать заранее.

## ТРЕТЬЯ СЕРИЯ ОПЫТОВ

Эта серия опытов была проведена в сотрудничестве с инж. А. Палладиным в 1928 — 1929 гг. и имела целью более детально изучить расслаивание свинцовых стекол при застывании.

Переплавка стекла производилась в обыкновенных фарфоровых лабораторных тиглях в опытной стекловаренной печи Института при температуре  $1400^{\circ}\text{C}$ .

Материалом для опытов послужили:

- 1) Дрововое стекло со стеклозавода им. Уханова в Москве.
- 2) Колбочное стекло с того же завода.
- 3) Свинцовый хрусталь с Гусевского хрустального завода.

Результаты опытов сведены в следующей таблице:

|                        | % $\text{SiO}_2$       | % $\text{PbO}$ | Уд. вес |      |
|------------------------|------------------------|----------------|---------|------|
| 1. Дрововое стекло:    |                        |                |         |      |
| Исходное . . . . .     | 70.40                  | 7.30           |         |      |
| Переплавленное {       | верхн. часть . . . . . | 70.76          | 5.58    | 2.56 |
|                        | нижн. » . . . . .      | 70.22          | 7.85    | 3.03 |
| 2. Колбочное стекло:   |                        |                |         |      |
| Исходное . . . . .     | 72.80                  | 4.65           |         |      |
| Переплавленное {       | верхн. часть . . . . . | 72.85          | 4.55    | 2.63 |
|                        | нижн. » . . . . .      | 72.80          | 4.86    | 3.07 |
| 3. Свинцовый хрусталь: |                        |                |         |      |
| Исходное . . . . .     | 56.8                   | 27.76          |         |      |
| Переплавленное {       | верхн. часть . . . . . | 60.9           | 23.02   | 2.93 |
|                        | нижн. » . . . . .      | 56.4           | 28.14   | 3.28 |

Эти опыты показывают, что расслоение сильно отражается на распределении  $\text{Pb}$ , концентрация которого значительно повышается в нижних частях сплава.

Поставленная настоящей работой задача заключалась в обнаружении способности стекла расслаиваться при застывании, что удалось доказать с достаточной убедительностью. Дальнейшая работа будет заключаться в детальном изучении условий расслаивания отдельных видов промышленных стекол. Помимо чисто теоретического интереса это может иметь и большое практическое значение, так как есть все основания думать, что источником неоднородности стекла во многих случаях является его расслаивание при застывании.

**B. ŠVECŮV (B. SCHWEZOW). ÜBER DIE ABSCHICHTUNG VON GLAS IM LAUFE SEINER ERSTARRUNG****ZUSAMMENFASSUNG**

Es war die Frage gestellt, ob Glas bei Erstarrung sich in Schichten sondern kann, ähnlich wie das bei der Erstarrung mancher Metalllegierungen geschieht. Als Versuchsmaterial 9 Gläser verschiedener Zusammensetzung gewählt, welche fein vermahlten wiederholter Schmelzung unterworfen wurden. Die Untersuchungen haben gezeigt dass spezifisches Gewicht und chemische Zusammensetzung im unteren Teile der Glasmasse und in deren oberen Teile in allen Fällen merklich verschieden sind. Damit war die Abschichtung verschiedener Gläser bei ihrer Erstarrung festgestellt.

---