

которая ориентировочно составит 55 тыс.руб. при объеме производства, существующего на Скопинском стекольном заводе. Сохранение "доломитового соотношения" щелочноземельных окислов дает возможность осуществить освоение стекла С-87 для производства стеклоблоков без создания дополнительной технологической линии по подготовке сырья, необходимого для подшихтовки.

Л и т е р а т у р а

1. Тыкачинский И.Д., Горина И.Н. Стекло. А.с. (СССР) № 201610. – Бюл. "Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки", 1967, № 18. 2. Стекло. А.с.(СССР) 214053 / М.В.Охотин, А.Ю.Каплан, Г.И.Ашкинарз и др. – Бюл. "Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки", 1968, № 11. 3. Будов В.М., Сескутов Ю.В., Игнатов В.Е. Стекло. А.с. (СССР) 298554. – Бюл. "Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки", 1971, № 11. 4. Минаева Е.М., Безродный В.Г. Разработка малощелочных промышленных составов стекол. – В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов. Ярославль, 1976, вып. 5, с. 185–189. 5. Горина И.Н. Исследования в области синтеза листового стекла с пониженным содержанием щелочей. Автореф.канд.дис. – М., 1976. 6. Перспективы применения каустической соды в стекольной промышленности / Г.М.Матвеев, Г.Г.Найдус, Ж.А. Олабикян, Б. Н. Френкель. – В сб.: Тр. ВНИИ научно-технической информации и экономики строительных материалов. М., 1971, вып. 5, с. 29–32.

УДК 666.117

И.К.Немкович, Н.Г.Саевич, В.Г.Киселева

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОСВЯЗИ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И СТРУКТУРЫ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ СТЕКОЛ ПИРОКСЕНОВЫХ СОСТАВОВ

Способность элементов третьей группы периодической таблицы изоморфно замещать кремний в структуре стекла выдвигает на первый план вопрос о взаимосвязи этих элементов с кремнием. В этом отношении определенный интерес представляет исследование взаимосвязи алюминия с кремнием в сое-

динениях с цепочечной структурой, типичными представителями которых являются важнейшие порообразующие минералы пироксены [1].

Пироксеновые стеклокристаллические материалы на основе диопсида обладают высокими физико-химическими и механическими свойствами. Они нашли широкое применение в технике [2]. Однако из-за различной плотности диопсида в жидком и твердом состоянии при кристаллизации крупногабаритных изделий из диопсидовых составов наблюдается появление усадочных раковин. Поэтому для получения прочных и химически стойких пироксеновых материалов рекомендуется эвтектическое выделение диопсида с другими фазами, в частности с анортитом, альбитом. Близость коэффициентов термического расширения этих фаз и способность к образованию твердых растворов позволят получить стеклокристаллические материалы с повышенными прочностными свойствами [3]. Исследование структурных особенностей глиноземсодержащих пироксеновых стекол представляет определенный научный интерес.

Вышеизложенные моменты и определили основное направление работы, посвященное исследованию влияния изоморфизма между Si^{4+} и Al^{3+} на структуру и свойства стекол с целью синтеза пироксеновых спаллов с заданными физико-химическими и механическими характеристиками. В настоящем сообщении приводятся данные по влиянию Al_2O_3 на химическую устойчивость и структуру стекол пироксеновых составов.

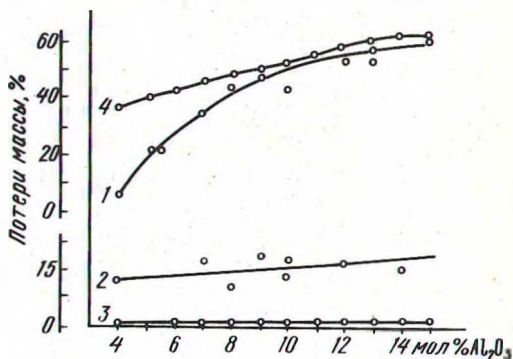
Путем изоморфного замещения Si^{4+} на Al^{3+} в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ синтезированы стекла с максимальным содержанием Al_2O_3 - 15 мол.%. Синтез стекол осуществлялся в газовой печи при температуре $1450 \pm 25^\circ\text{C}$ в кварцевых тиглях из химически чистых реактивов. Химическая устойчивость определялась порошковым методом по отношению к 1 N HCl, 1 N NaOH и воде. Структура стекол исследовалась с помощью электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

Установленные закономерности изменения химической устойчивости стекол от их состава (рис. 1) свидетельствуют о том, что при изоморфной замене Si^{4+} на Al^{3+} в пироксеновых стеклах химическая устойчивость стекла резко падает. Потери веса в 1 N HCl изменяются от 5,4% для исходного до 59,6% для стекла с 15 мол.% Al_2O_3 . Щелоче- и водостойкость стекол сравнительно высоки и мало зависят от соотношения в них SiO_2 и Al_2O_3 . Наблюдается лишь тенденция к росту потерь стекла в 1 N NaOH и H_2O с ростом содержания Al_2O_3 в стекле.

С.К.Дуброво [4-7] исследовано влияние Al_2O_3 на химическую устойчивость силикатов натрия и показано, что кислотоустойчивость алюмосиликатов натрия зависит главным образом от соотношения в них кремнезема и глинозема. В щелочных алюмосиликатных стеклах алюминий находится в четверной координации, изоморфно замещая кремний в структуре последних [8]. Внедрение групп $[AlO_4]$ в структуру щелочесиликатного стекла вызывает перераспределение ионов щелочных металлов от кремнекислородных комплексов к алюмокислородным для компенсации их отрицательных зарядов [4-7]. Процесс разрушения стекла сводится к вымыванию растворимых в кислотах алюминатов щелочных металлов. Последнее приводит к образованию изолированных мелкодисперсных деполимеризованных кремнекислородных групп, которые обладают повышенной растворимостью в кислотах, о чем свидетельствует возрастание относительных количеств SiO_2 в кислотных вытяжках с увеличением в стекле содержания Al_2O_3 . Эта точка зрения подтверждена и для кальциево-натриево-силикатных стекол [9].

Рис. 1. Химическая устойчивость стекол:

1 — кислотоустойчивость; 2 — щелочустойчивость; 3 — водоустойчивость; 4 — $\Sigma (Al_2O_3 + RO + Na_2O)$ мас. %.



Характерной особенностью стекол пироксеновых составов является наличие в них значительного количества окислов кальция и магния. Исследуемые стекла для улучшения технологических свойств дополнительно содержат 4 мол.% Na_2O при постоянном содержании CaO и MgO .

Анализ изменения химической устойчивости стекол свидетельствует, что потери веса в 1N HCl малощелочных стекол с высоким содержанием RO так же, как и многощелочных натриево-алюмосиликатных [4-7], резко возрастают с увеличением Al_2O_3 в стекле за счет перехода в раствор ионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} и незначительных количеств Si^{4+} [10-12]. Чем выше относительное содержание Al_2O_3 в стекле по срав-

нению с SiO_2 , тем в большей степени ослабляется сопротивляемость алюмокремнекислородного каркаса к агрессивному действию кислот. Для наглядности на рис. 1, кроме потерь стекла в химических реагентах, приведены значения суммарного содержания в стеклах (в мас.%) окислов алюминия, кальция, магния и натрия $[\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{Na}_2\text{O})]$. Сравнение абсолютных значений этих величин (кр. 1 и 4) свидетельствует, что в стеклах, содержащих до 5 мол.% Al_2O_3 , потери в 1 N HCl в несколько раз ниже $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{Na}_2\text{O})$ в стекле, а для стекол с 10-15 мол.% Al_2O_3 потери массы практически равны $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{Na}_2\text{O})$, т.е. реакция идет в основном за счет выщелачивания алюминатов щелочных и щелочноземельных металлов.

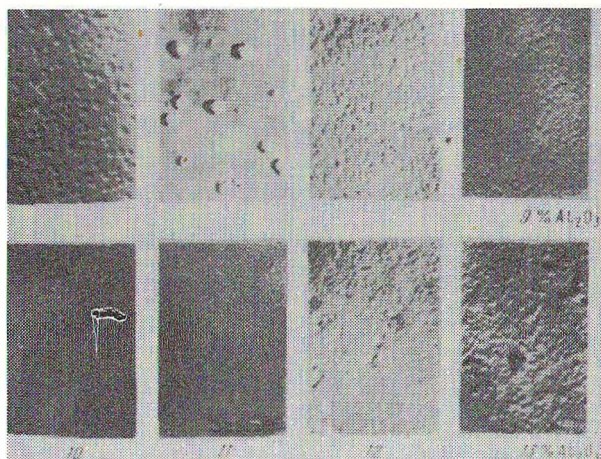


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки структуры стекол.

Несомненно, одной из причин снижения химической устойчивости стекол при изоморфном замещении кремния алюминием в кремнекислородном каркасе является образование менее прочной связи Al-O по сравнению с Si-O (0,69 и 1,17 соответственно) [13]. Однако такое различие в прочности соответствующих связей не должно так резко увеличивать потери стекла в растворах кислот. Наряду с этим, вероятно, алюмо-кислородные тетраэдры благодаря наличию отрицательного заряда легче аккумулируют вокруг себя одно- и двухвалентные ионы с образованием группировок типа $[\text{AlO}_4]^- \text{R}^+$ и $[\text{AlO}_4]_2^{2-} \cdot \text{R}^{2+}$, которые обладают повышенной растворимостью в кислых средах и в основном определяют величину потерь стекла в 1N HCl.

Кроме того, изменение ликвационной структуры стекла от капельного типа до образования мелкодисперсных равномерно распределенных в стекле неоднородностей с ростом содержания Al_2O_3 (рис. 2) также способствует увеличению скорости выщелачивания стекла [14].

Описанная закономерность проявляется в ИК-спектрах поглощения в перераспределении интенсивностей полос, ответственных за реализацию тех или иных связей в стекле (рис. 3). Для ИК-спектров исходного стекла характерны полосы поглощения при 1040–1050, 930–980, 760–780 и 480 см^{-1} . Полоса при 1040–1050 см^{-1} , характеризующая строение основного кремнекислородного каркаса стекла, связана с колебаниями различно сгруппированных кремнекислородных тетраэдров, но с меньшей, чем у кварцевого стекла, степенью полимеризации, т.е. с группировками, по строению близкими к дисиликатам [15], [16]. Незначительное смещение этой полосы в длинноволновую область связано с изоморфным замещением кремния

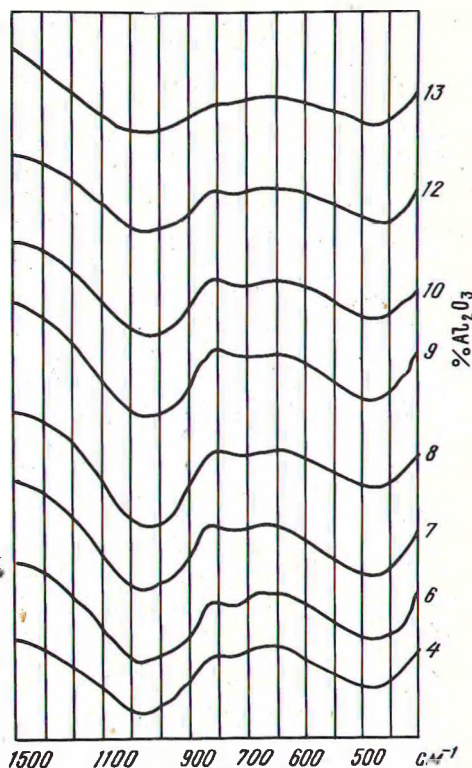


Рис. 3. ИК-спектры стекол.

алюминием в кремнекислородных тетраэдрах 19. Присутствующие в стеклах катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^{+} способствуют встраиванию Al^{3+} в структурный каркас стекла, выступая в роли компенсаторов избыточного отрицательного заряда на тетраэдрах AlO_4^- .

Слабо развитая по интенсивности полоса в области 930–980 см^{-1} , приписываемая образованию немостиковой связи Si-O или ионной связи Si-O-Me [17], при замене кремния алюминием постепенно сглаживается. Это обусловлено уменьшением количества связей Si-O-Me за счет перераспре-

деления щелочных и щелочноземельных ионов от кремнекислородных тетраэдров к алюмокислородным [4-7] для их зарядовой компенсации.

Наблюдаемая полоса поглощения при $760-780\text{ см}^{-1}$ не претерпевает существенных изменений с увеличением содержания Al_2O_3 . Эта полоса обычно связывается с наличием в стекле четырехкоординированного алюминия [18]. Отсутствие поглощения при $580-680\text{ см}^{-1}$, характерного для октаэдров $[\text{AlO}_6]$, также свидетельствует, что алюминий в исследуемых стеклах находится в четырехкоординированном состоянии, изоморфно замещая кремний с образованием смешанного алюмокремнекислородного каркаса. Но даже при неизменной координации присутствие алюминия в стеклах пироксеновых составов коренным образом меняет их структуру, что находит соответствующее отражение в свойствах стекла.

Л и т е р а т у р а

1. Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Д. Породообразующие минералы. - М., 1965. с. 2.
2. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. - Минск, 1974.
3. Шматкова Р.И. Исследования в области получения износостойкого и химически стойкого шлакового литья пироксенсодержащих составов на базе основных доменных шлаков. Автореф.канд. дис. - Минск, 1970.
4. Дуброво С.К. Влияние содержания кремнезема и окиси алюминия в составе силикатов натрия на их разрушаемость в кислотах. - Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, с. 244-252.
5. Дуброво С.К. Взаимодействие стеклообразных алюмосиликатов натрия с растворами кислот. - Там же, № 5, с. 770-777.
6. Дуброво С.К. Действие растворов кислот на стеклообразные алюмосиликаты натрия с меняющимся кислородным числом. - Там же, 1958, № 10, с. 1157-1164.
7. Дуброво С.К. Стекло для лабораторных изделий и химической аппаратуры. - М.-Л., 1965.
8. Аппен А.А. Химия стекла. - Л., 1974.
9. Lyle A.K., Horak W., Sharp D.E. Amer. Ceram. Soc. 15, 142 (1936).
10. Гришина Н.П., Врубель А.А., Одельская И.Н. Комплексное исследование химической устойчивости стекла в системе $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO-ZnO-Na}_2\text{O}$ и продуктов его термообработки. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 3, с. 199-203.
11. Исследование в области получения ситаллов с повышенными термохимическими свойствами / А.А. Врубель, А.К. Бабосова, Л.А. Жунина и др. - В сб.: Стекло, ситаллы.

и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 3, с. 209 - 214.

12. Изучение процессов щелочной коррозии цинксо-держащего стекла и продуктов его кристаллизации / Н.П.Гришина, Л.А. Жунина, А.А.Врубель и др. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. - Минск, 1975, вып. 4, с. 36-42.

13. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. - Киев, 1966.

14. Явления ликвации в стеклах / Н.С.Андреев, О.В.Мазурин, Е.А.Порай-Кошиц и др. - Л., 1974.

15. Флоринская В.А., Печенкина Р.С. Инфракрасные спектры натриево-силикатных стекол и связь их со структурой. - Оптика и спектроскопия, 1956, т. 1, вып. 5, с. 690.

16. Ермолаева Е.В., Скоробогатова И.В. Инфракрасные спектры пропускания закаленных в стеклообразное состояние алюмосиликатных расплавов. - В сб.: Стеклообразное состояние. М., 1965, с. 215-218.

17. Колесова В.А. Инфракрасные спектры поглощения бариево- и стронциевосиликатных стекол. - Изв. АН СССР. Сер. "Неорган. мат-лы", 1968, 4, № 9, с. 1612-1614.

18. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. - М., 1967.

19. Колесова В.А. Инфракрасные спектры поглощения малощелочных и бесщелочных алюмосиликатных стекол. - Изв. АН СССР. Сер. "Неорган. мат-лы" 1965, № 3, с. 442-445.

УДК 660.01

О.С.Бабушкин

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ШЛАКОСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА ПИРОКСЕНОВОГО СОСТАВА

По методу математического планирования эксперимента [1] задача синтеза оптимального состава шлако-содержащего стекла без учета влияния внешних факторов синтеза (скорость подъема температуры, окислительно-восстановительный потенциал газовой среды, температура варки и время выдержки) в первом приближении сводится к установлению взаимосвязи состав - свойство для исследуемой области составов. При условии нормированности суммы независимых переменных $\sum_{i=1}^q X_i = 1$ (сумма всех компонентов равна 100%) выявляется коррелированность исследуемых факторов, которая в аналитическом виде мо-