

Ю.И.МАРЬИН, И.А.КОНОПЕЛЬКО

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ВЫЩЕЛАЧИВАЕМОСТЬ СТЕКОЛ

Ранее были представлены результаты исследования промышленных тарных стекол на их водоустойчивость в гидротермальных условиях [1]. Установлена эмпирическая зависимость химической устойчивости тарных стекол от количественного содержания щелочей и глинозема [2]. Вместе с тем представляет несомненный интерес выявить взаимосвязь между рядом структурных параметров и поведением стекол в жестких условиях эксперимента (автоклавная обработка).

Одним из основных структурных факторов, влияющих на свойства стекла, является степень связности кремнекислородного каркаса. Коэффициент f_{Si} (мера степени связности) определяется отношением числа ионов (атомов) кремния к числу ионов (атомов) кислорода [3, с.15]. Он отражает состояние кремнекислородных тетраэдров $[SiO_4]$ – основных структурных единиц силикатного стекла.

Рассчитанные значения f_{Si} представлены в табл.1, 1. где стекла сгруппированы по содержанию Na_2O (14; 14,5; 15; 15,5 и 16 мас %). В каждой группе номера стекол указаны в порядке возрастания содержания глинозема [1].

Таблица 1. Значения структурного параметра f_{Si} и удельной выщелачиваемости (m , мг/дм²) промышленных тарных стекол

Номера стекол (1)	f_{Si}	m , мг/дм ²	Номера стекол (1)	f_{Si}	m , мг/дм ²	Номера стекол (1)	f_{Si}	m , мг/дм ²
1	0,412	1,30	16	0,393	1,14	31	0,421	3,10
2	0,413	1,22	17	0,417	2,49	32	0,415	2,98
3	0,409	1,11	18	0,416	2,58	33	0,415	2,88
4	0,387	0,82	19	0,416	2,28	34	0,418	2,80
5	0,429	2,21	20	0,410	2,20	35	0,407	2,56
6	0,414	1,99	21	0,407	2,05	36	0,411	3,01
7	0,415	1,84	22	0,411	2,38	37	0,406	2,92
8	0,414	1,81	23	0,409	2,30	38	0,405	2,73
9	0,408	1,69	24	0,411	1,89	39	0,392	2,28
10	0,409	1,60	25	0,394	1,99	40	0,399	2,48
11	0,411	1,40	26	0,389	1,75	41	0,423	4,61
12	0,404	1,53	27	0,429	3,42	42	0,416	3,76
13	0,412	1,48	28	0,423	3,68	43	0,412	3,49
14	0,393	1,36	29	0,420	3,18	44	0,407	3,58
15	0,394	1,28	30	0,415	3,06	45	0,407	3,10

Юрий Иванович МАРЬИН, доцент кафедры товароведения непродовольственных товаров БГЭУ;
Иван Артемович КОНОПЕЛЬКО, кандидат технических наук, доцент.

Графически зависимость водоустойчивости тарных стекол от структурного параметра f_{Si} представлена на рис. 1.

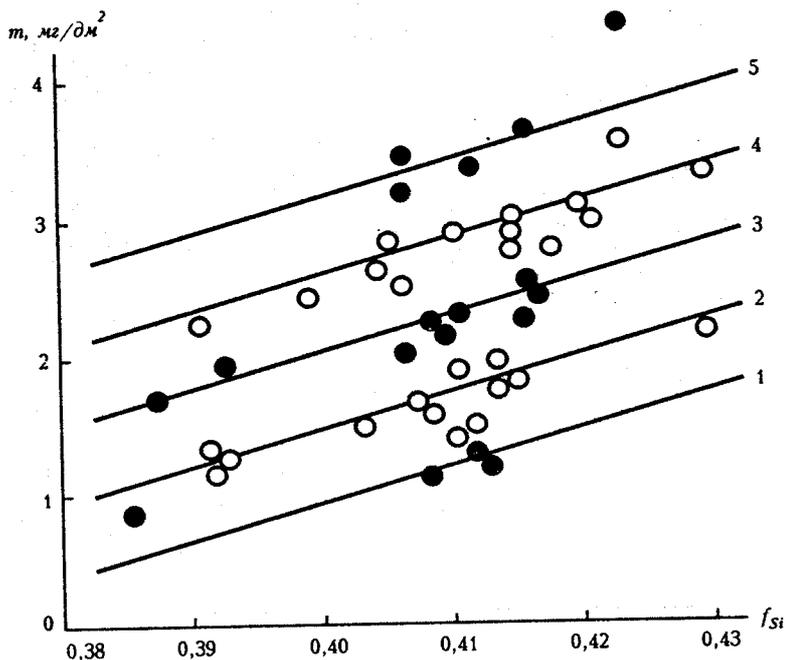


Рис. 1. Влияние структурного параметра f_{Si} на выщелачиваемость тарных стекол: 1 — 14 R_2O ; 2 — 14,5; 3 — 15; 4 — 15,5; 5 — 16 %.

Обработка данных позволила выявить зависимость между водоустойчивостью стекол и коэффициентом f_{Si} , которая описывается уравнением первого порядка:

$$m = 1,2(C_{щ} - 13,8) + 29,7 (f_{Si} - 0,38),$$

где m — удельная выщелачиваемость стекла, мг/дм²;
 $C_{щ}$ — содержание щелочных оксидов в стекле, (мас.%).

Эта зависимость представлена на графике в виде прямых линий.

Достоверность приведенного уравнения подтверждается высокими расчетными значениями коэффициентов корреляции ($r > 0,7$) и критериев надежности ($t_{расч.} > 4$ при $t_{табл.} = 2$).

Для анализируемых составов стекол численные значения f_{Si} находятся в пределах 0,387 ... 0,429. Поскольку данный коэффициент превышает 0,333 ($Y > 2$), то можно сделать заключение о том, что в стеклах имеются протяженные вязаные структуры [4, с. 255]. Согласно типу кремнекислородных радикалов по химическому принципу и их зарядности для изучаемых составов стекол, $[SiO_4]$ -тетраэдры находятся между четвертым и первым состоянием.

Что касается влияния степени связности кремнекислородного скелета f_{Si} на выщелачиваемость стекол водой, то последняя зависит от содержания Na_2O и Al_2O_3 .

Анализ графического изображения зависимости указывает на тот факт, что уровень расположения кривых предопределяется в основном содержанием в стеклах щелочных оксидов, а их направление (наклон) — содержанием оксида алюминия.

Известно, что водоустойчивость усиливается с увеличением в составе стекол кремнезема [5, с.140]. Однако это положение в нашем случае не соблюдается. С увеличением f_{Si} водоустойчивость снижается. Это объясняется тем, что в условиях определенной идентичности суммарного содержания SiO_2 и Al_2O_3 в составах стекол (71,82 ... 75,72 мол. %) доминирующее положение занимает другой кислотный структурообразующий оксид, который в виде $[AlO_4]$ -тетраэдров представляет наиболее устойчивую область в сетке стекла. С увеличением Al_2O_3 в стеклах значение f_{Si} падает. Именно поэтому, с увеличением в составах стекол SiO_2 и одновременным снижением содержания Al_2O_3 , имеет место снижение химстойкости стекол.

В кислородных стеклах связующим звеном между положительно высокозаряженными ионами являются отрицательно заряженные — кислород, который обеспечивает непрерывность и прочность структурного каркаса стекла. Наличие в стеклах одновалентных ионов натрия приводит к нарушению непрерывности каркаса — они полностью или частично блокируют его. Естественно, что увеличение числа щелочных металлов, внедрение которых в структурный каркас кремнекислородных тетраэдров осуществляется через прочные концевые ответвления кислорода, снижает относительное количество последнего, а с ним и прочность сетки стекла в целом.

Аналогично с коэффициентом f_{Si} в работе был подвергнут анализу и другой структурный показатель — γ_0 , представляющий собой отношение грамм-ионов кислорода к суммарному числу грамм-ионов одно- и двухвалентных металлов, т.е. $\gamma_0 = \sum O / (Me^+ + Me^{2+})$ [6, с. 29).

Результаты анализа не позволили выявить какую-либо взаимосвязь между m и γ_0 даже с учетом содержания отдельных оксидов в стеклах. Это можно объяснить тем, что показатель — γ_0 ставит в одинаковый ряд оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, которые занимают противоположные позиции в отношении их влияния на химическую устойчивость стекол. Поэтому показатель γ_0 не может служить структурной характеристикой стекол.

Вышеизложенные результаты анализа позволяют сделать вывод о том, что показатель f_{Si} является достоверной характеристикой структуры стекол и его закономерного влияния на химическую устойчивость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марьин Ю.И. Исследования водоустойчивости тарных стекол // Товароведение и легкая пром-сть. — Вып. 7. — Мн.: Вышэйшая школа, 1980. — С. 96—102.
2. Марьин Ю.И., Конопелько И.А. Зависимость водоустойчивости тарных стекол от химического состава // Товароведение и легкая пром-сть. — Вып. 7. — мн.: Вышэйшая школа, 1980. — С. 102—107.
3. Справочник по производству стекла / Под ред. И.И.Китайгородского и С.И.Сильвестровича. — Т.1. — М.: ГСИ, 1963. — 1026 с.
4. Аппен А.А. Химия стекла. — Изд. 2-е, испр. — М.: Химия, 1974. — 352 с.
5. Безбородов М.А. Химическая устойчивость силикатных стекол. — Мн.: Наука и техника, 1972. — 304 с.
6. Мазуренко В.Д. Исследование физико-химических свойств стекол в системе $Li_2O-BaO-B_2O_3-SiO_2$. — Мн.; 1961. — 60 с.