

Таким образом, количество, состав и свойства стекловидной фазы оказывают существенное влияние на кинетику спекания, структуру и свойства стеклокремнеземистой керамики. Это влияние тесно связано с характером кристаллохимического сродства структур кристаллической и стекловидной составляющих.

Положительное влияние на процесс спекания стеклокремнеземистых материалов оказывают поверхностное натяжение и смачивающая способность стекловидной фазы. Вязкость стеклофазы, наоборот, оказывает тормозящее действие на спекание опытной керамики.

С увеличением количества стекла степень уплотнения и спекания образцов сначала увеличивается, а затем падает. Оптимальным является 30—40%-ное содержание стекла. Введение малых добавок фтористого натрия, азотнокислого калия и углекислого натрия позволяет активизировать процесс спекания и снизить содержание стекла до 25—30%.

Л и т е р а т у р а

1. Сильвестрович С.И. Стекло в фарфоре. — В сб.: Физико-химические основы керамики. М., 1956.
2. Бережной А.С О спекании порошков и о процессах, с этим связанных. — "Оgneупоры", 1948, № 6.
3. Куколов Г.В., Щеглов С.И. О роли жидких и твердых фаз при спекании оgneупорных материалов. — Сборник трудов по химии и технологии силикатов. М., 1957.
4. Dietz Uta, Schule Wolfgang. Untersuchungen Über die Sinterung von Quarz und Cristobalit. — "Tinindustrie - Zeitung und keramische Rundschau", 1963, Bd 87, N2.
5. Конопелько И.А., Крюк Л.В. Влияние вязкости жидкой фазы на деформацию керамики. — В сб.: Вопросы технологии и товароведения изделий легкой промышленности. Минск, вып. 2, 1973.

Ю.И. Марьин, И.А. Конопелько

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТАРНЫХ СТЕКОЛ НА КИНЕТИКУ ИХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВОДОЙ

В процессе эксплуатации стеклянная тара испытывает воздействие различных жидкых сред, в том числе и воды. Практика показала, что химический состав стекол в отдельных слу-

чаях влияет на сохранность товарного вида жидких пищевых продуктов, содержащихся в стеклянной таре. Вот почему вопросу повышения химической устойчивости стеклотары уделялось и уделяется большое внимание. Стойкость стекол к воздействию различных жидких сред определяется различными методами. Для стеклянной тары в значительной степени оправдала себя разработанная нами методика исследования химической устойчивости стекол в гидротермальных условиях [1].

Высокотемпературная автоклавная обработка обеспечивает достаточно высокую воспроизводимость результатов и позволяет познать процессы химического разрушения стекол [2, 3]. Изучение кинетики выщелачивания водой тарных стекол очень важно как для практики их использования при высокотемпературном консервировании продуктов, так и для синтеза химически стойких стекол.

Механизм разрушения стекол определяется многими процессами, связанными с образованием на границе раздела фаз "стекло—вода" промежуточного слоя в виде защитной кремнеземистой пленки, через которую в процессе диффузии осуществляется инфильтрация компонентов стекла. Определенные корректиры при изучении кинетики выщелачивания стекол растворами вносят и второстепенные факторы, обусловленные сложными процессами взаимодействия между собой продуктов разрушения.

В данной работе приведены результаты исследования по определению химической устойчивости и изучению кинетики разрушения тарных стекол различного химического состава в условиях гидротермальной обработки их водой.

Таблица 1. Химический состав тарных стекол, вес. %

Стеклозаводы	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	SO_3	Сумма
"Коминтерн" (БССР)	74,40		0,60	7,80	1,20	15,50	0,30	99,80
"Коммунар" (Рига)	73,30	1,45	0,13	9,35	0,19	15,57	-	99,90
"Пролетарий" (Аксай)	73,20	2,10	-	6,50	3,00	15,20	-	100,00
Константиновский	68,20	4,00	1,40	6,30	4,00	14,50	0,50	98,90
Минераловодский	68,94	6,60	1,67	9,80	0,47	14,08	0,26	99,82

Изучению на водостойкость подвергались промышленные тарные стекла, химический состав которых указан в табл. 1.

Автоклавная обработка порошка стекла фракции 1—2 мм (удельная поверхность $S = 0,6 \text{ дм}^2/\text{г}$) в количестве 2 г производилась водой в платиновом стакане при различных значениях температуры и длительности обработки.

Химическая устойчивость стекла характеризовалась удельной выщелачиваемостью m и выражалась потерей в весе порошка, отнесенной к единице его поверхности в $\text{мг}/\text{дм}^2$.

Полученные результаты по химической устойчивости, приведенные в табл. 2, указывают на то, что процесс выщелачивания стекол исследуемых составов относится к гетерогенному химическому процессу диффузионного типа. Подобная особенность была характерна и для процесса разрушения тарных стекол других составов, подвергавшихся испытанию ранее [4].

В основе определения скорости выщелачивания стекол лежат кинетические кривые, построенные в системе координат удельная выщелачиваемость (m , $\text{мг}/\text{дм}^2$) — длительность обработки (τ , мин). Тангенс угла наклона касательной, проведенной через точку на кинетической кривой, и определяет величину скорости выщелачивания $dm/d\tau$ [4].

Кривые рис. 1, построенные по данным табл. 2, свидетельствуют о том, что скорость образования продуктов разрушения стекол обратно пропорциональна длительности обработки их водой.

Следовательно, подобную зависимость можно математически выразить в виде следующей формулы:

$$\frac{dm}{d\tau} = k \cdot \frac{1}{\tau}, \quad (1)$$

а в интегральной форме

$$m = m_0 + k \ln \tau, \quad (2)$$

Таблица 2. Значения удельной выщелачиваемости ($\text{мг}/\text{дм}^2$) тарных стекол при температуре обработки 423 К

Стеклозаводы	Длительность обработки, мин					
	1	30	60	120	180	300
"Коминтерн"	1,47	3,00	3,21	3,53	3,70	4,00
"Коммунар"	1,40	2,86	3,10	3,40	3,60	3,80
"Пролетарий"	1,03	2,06	2,28	2,50	2,70	2,83
"Константиновский"	0,60	1,20	1,36	1,50	1,57	1,67
Минераловодский	0,40	0,77	0,82	0,90	0,93	0,97

где m — количество продуктов разрушения стекла, $\text{мг}/\text{дм}^2$; τ — длительность обработки стекла, мин; k — коэффициент, определяющий скорость разрушения и зависящий от состава стекла и температуры обработки; m_0 — значение удельной выщелачиваемости стекла при длительности обработки $\tau = 1$ мин.

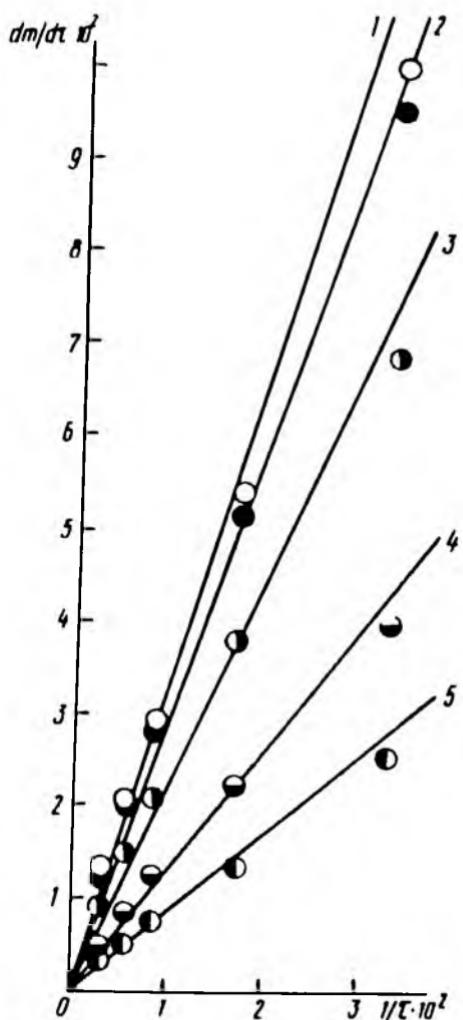


Рис. 1. Зависимость скорости выщелачивания стекол от времени их изотермической обработки водой: 1 — "Коминтерн"; 2 — "Коммунар"; 3 — Пролетарий; 4 — Константиновский; 5 — Минераловодский завод.

Коэффициенты m_0 и k являются основными показателями удельной выщелачиваемости, но они в свою очередь зависят от химического состава стекла и температуры его обработки. Значения постоянной k ($\text{мг}/\text{дм}^2$), определенные согласно примененной нами ранее методике [4], представлены в табл. 3.

Таблица 3. Значения коэффициента k в уравнении $m = m_0 + k \cdot \ln t$

Стеклозаводы	Температура обработки стекла, °К				
	378	398	423	453	473
"Коминтерн"	0,2318	0,2973	0,4097	0,5884	0,7342
"Коммунар"	0,1980	0,2521	0,3414	0,4768	0,5994
"Пролетарий"	0,1294	0,1615	0,2176	0,2916	0,3578
Константиновский	0,0990	0,1284	0,1560	0,2082	0,2528
Минераловодский	0,0921	0,1162	0,1438	0,1883	0,2239

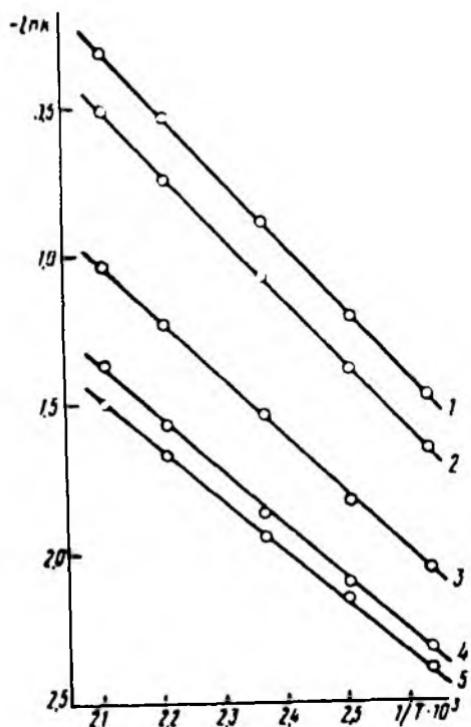


Рис. 2. Зависимость $\ln k$ от температуры (обозначения те же, что и на рис. 1).

Следует отметить, что коэффициент k зависит не только от химического взаимодействия стекла с водой. В определенной степени k выражает и диффузионный характер разрушения стекла водой. В силу того что кинетика выщелачивания стекла определяется скоростью диффузии воды к свежей поверхности стекла, коэффициент k можно считать комплексным параметром, включающим в себя как константу скорости

химической реакции, так и коэффициент диффузии [4]. Вместе с тем на взаимосвязь k в уравнении $\frac{dm}{d\tau} = \frac{k}{\tau}$ с коэффициентом диффузии указывает то, что изменение ее величины с температурой подчиняется экспоненциальной зависимости (рис. 2), которая выражается уравнением Аррениуса $k = k_0 \exp(-\frac{E}{RT})$. В табл. 4 даны вычисленные значения коэффициентов постоянных k_0 и E для исследуемых стекол.

В табл. 4 даны значения предэкспоненциального множителя и энергии активации в уравнении Аррениуса, которые были определены графически по ходу прямых (рис. 2). Они показывают непосредственную взаимосвязь между химической устойчивостью стекол и их составом по содержанию глинозема независимо от соотношения других окислов.

Из рис. 2 видно, что для каждой прямой зависимости $\ln k$ от абсолютной температуры характерен свой наклон. Высокоглиноземистые стекла (№ 4 и 5) отличаются заметно меньшим углом наклона, величина энергии активации E у них соответственно равна 3552 и 3302 кал/моль. Наклон прямых зависимости $\ln k$ от температуры для стекол с относительно низким содержанием глинозема (составы № 1 и 2) почти идентичен (значения E соответственно равны 4302 и 4202 кал/моль). Особое промежуточное положение занимает кривая зависимости для стекла аксайского завода. Она находится почти посередине, тяготея несколько к составам стекол с большим содержанием глинозема. В целом разница в наклоне кривых зависимостей $\ln k$ от температуры для исследуемых стекол недостаточно велика: колебание значений E составляет от 3302 до 4302 кал/моль. Отмеченные стекла существенно отличаются по величине предэкспоненциального множителя k_0 .

Таблица 4. Значения постоянных k_0 и E в уравнении $k =$

$$= k_0 \exp(-\frac{E}{RT})$$

Показатели	"Комин-тери"	"Ком-мунар"	"Проде-тарий"	Констан-тиновский	Минера-ловодский
$k_0 \text{ мг/дм}^2$	67,62	49,73	19,53	10,64	7,26
$E, \text{кал/моль}$	4302	4202	3802	3552	3302

Анализ кривых зависимости $\ln k$ от температуры показывает, что высокотемпературная обработка особенно эффективна для сопоставления между собой по различным параметрам экспоненциальной зависимости стекол с относительно незначительным содержанием глиноzemа (до 2,1%) и высоким содержанием щелочных окислов (до 15,5%).

Л и т е р а т у р а

1. Марьин Ю.И., Конопелько И.А. К вопросу методики определения химической устойчивости стекол. — В сб.: Вопросы технологии и товароведения изделий легкой промышленности, вып. 2. Минск, 1973.
2. Марьин Ю.И. Изучение кинетики разрушающего действия воды на высокоглиноземистые тарные стекла. — В сб.: Товароведение и легкая промышленность, вып. 3. Минск, 1974.
3. Конопелько И.А., Марьин Ю.И. О кинетике выщелачивания тарных стекол. — В сб.: Товароведение и легкая промышленность, вып. 3. Минск, 1974.
4. Ковалчук М.А., Конопелько И.А., Марьин Ю.И. Изучение кинетики разрушающего действия воды на тарные стекла при высоких температурах. — Вестник БГУ им. В.И. Ленина, сер. 11, 1972, № 1.

Э.П. Русецкая

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ

В последние годы наблюдается повышение интереса к исследованию железосодержащих стекол. Об этом свидетельствует тот факт, что возросло число патентов на железосодержащие стекла [1, 2]. Доступность и недефицитность сырья, а также ценный комплекс свойств, которыми обладают такие составы, делают перспективным внедрение их с целью замены традиционных материалов.

Наличие в составах железосодержащих стекол элементов с переменной валентностью обуславливает их характерные электрические свойства.

Имеется ряд работ, посвященных получению стекол с полупроводниковыми свойствами на основе окислов металлов переменной валентности, и, в частности, окислов железа. Высокая электронная проводимость, характерные магнитные и