

**Баранов Е.В., канд. техн. наук, доц.,
Шелковникова Т.И., канд. техн. наук, доц.**
Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И СТРУКТУРНАЯ ОЦЕНКА ТРАНСФОРМАЦИИ СИЛИКАТНОЙ СЕТКИ И ПОВЕРХНОСТИ СТЕКОЛ ПРИ ДЕЙСТВИИ ВОДЫ И ВОДЯНОГО ПАРА*

baranov.evg@mail.ru

В статье рассмотрена гидролитическая деструкция щелочных силикатных стекол при действии водяного пара, изучены основные процессы происходящие при гидротермальной обработке, произведена оценка влияния различных видов гидротермальной обработки на процессы обводнения силикатных стекол и дана количественная оценка ряда термодинамических параметров.

Ключевые слова: силикатное стекло, гидротермальная обработка, процессы обводнения стекла, степень обводнения.

Исследованию процессов, связанных с действием воды, водяного пара и растворов кислот и щелочей на силикатные стекла посвящены работы Айлера К., Гребенщикова И.В., Безбородова М.А., Куколева Г.В. и ряда современных исследователей. Необходимость установления закономерностей процессов гидролитической деструкции стекла привлекает внимание исследователей работающих в различных областях.

Целью настоящей работы является оценка термодинамических параметров и структурных изменений, возникающих в щелочных силикатных стеклах, при действии воды и водяного пара. В качестве модельных систем использовали бесцветное, зеленое и коричневое тарное стекло. Для изучения процессов деструкции и обводнения стекла часть стекла была подвергнута гидротермальной обработке в пропарочной камере, а часть автоклавной обработке.

Механизм процессов взаимодействия стекла и воды условно может быть оценен двумя группами явлений: выщелачивание и обводнение. В каждой из этих групп процессов взаимосвязано пройдет целый ряд химических реакций и структурных превращений и переходов: формирования золя, переходящего в гель, кристаллизация новообразований.

Одним из первых превращений при действии воды на стекло будет растворение оксидов щелочных и щелочноземельных металлов и их гидратация. Кинетика процессов выщелачивания при различных видах гидротермального воздействия следующая: рН водной суспензии молотого стекла, как правило, показывает нейтральную реакцию рН=7, у стекла, прошедшего обработку в пропарочной камере, рН=9, у обработанного в автоклаве рН=10. Увеличение рН вызвано экстракцией и гидратацией оксидов Na₂O и K₂O. Экстракции щелочных оксидов сопутствуют разрыв силикатной сетки стекла и обменные реакции с водой. Скорость растворения оксида кремния возрастает с увеличением рН раствора. Растворение кремнезема связано с разрывом связей ≡Si-O-Si≡ и образованием ≡Si-OH [1–4]. Такое явление названо авторами «обводнением стекла».

Для оценки кинетики процессов, протекающих при гидротермальной обработке щелочного силикатного стекла с термодинамической точки зрения, был произведен расчет стандартной энергии Гиббса возможного образования веществ. Расчёт выполнен для бесцветного стекла и представлен в табл. 1.

Таблица 1

Стандартная энергия Гиббса образования возможных веществ

| Реакция | $\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль | ΔG_f , кДж/моль |
|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| $Fe_2O_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3$ | -740 | -52, 43 |
| $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ | -603,46 | -59,89 |
| $MgO + H_2O = Mg(OH)_2$ | -596,27 | -27,25 |
| $Na_2O + H_2O = 2NaOH$ | -376,1 | -144,23 |
| $K_2O + H_2O = 2KOH$ | -397,22 | -235,01 |

Полученные результаты позволяют заключить, что химическое сродство щелочных компонентов Na₂O и K₂O является максимальным, т.к. значение ΔG_f для данных компонентов является наибольшим. Следовательно, с термодина-

мической точки зрения, реакция гидратации данных компонентов является наиболее предпочтительной.

В ходе процессов гидротермальной обработки и длительного воздействия воды на по-

верхность стекла идет процесс обводнения поверхности и структуры стекла. Вхождение воды происходит в нескольких формах – в виде молекулярной и силанольной воды. Механизм взаимодействия стекла с водой при гидротермальной обработке порошка силикатных стекол начинается с разрыва связей $\equiv\text{Si-O-Na}$, происходящего путем обмена ионов натрия стекла на ионы водорода, что приводит к образованию силанольных групп $\equiv\text{Si-OH}$ и NaOH . Растворение кремнезема стекла, связанное с разрывом связей $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ в результате присоединения воды является вторичным процессом. Выщелачивание приводит к повышению pH среды и увеличению растворения кремнеземистой составляющей стекла и образованию кремниевой кислоты и силикатов щелочных металлов. Измельченное стекло, подвергнутое гидротермальной обработке, будет содержать воду в состоя-

нии гидроксильного поверхностного слоя, гидроксильные группы которого связаны с поверхностью прочной ионной или донорно-акцепторной связью и являются центрами адсорбции нескольких слоев молекулярной воды. Вода, благодаря полярности ее молекул, будет располагаться у поверхности и отдельных частиц стекла в виде нескольких слоев [1–4].

Данные инфракрасной спектроскопии обводненного стекла подтверждают, что вхождение воды происходит в двух формах H_2O и OH^- . Анализ спектров позволяет установить наличие следующих полос поглощения: $1520\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ (δ OH^-), $1680\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ (δ HOH) – деформационные колебания, $2500\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ (OH^-) – валентные колебания, $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ (H_2O) – валентные колебания, $3750\text{--}3540\text{ см}^{-1}$ (OH^-) – валентные колебания (рис. 1).

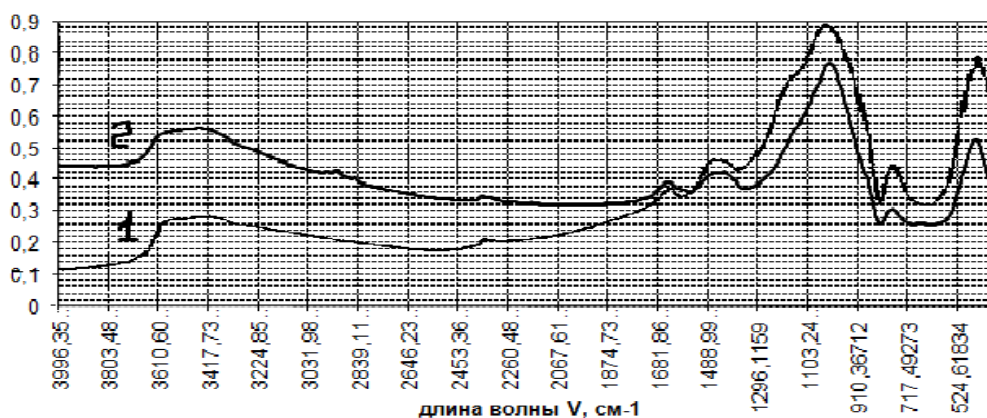


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения бесцветного стекла, обработанного: 1 – в пропарочной камере, 2 – в автоклаве

Для количественной оценки содержание воды в обводненном стекле предложен показатель – степень обводнения (C_0), который представляет собой сумму силанольной (OH^-) и молекулярной (H_2O) воды:

$$C_0 = m_m + m_c \quad (1)$$

где m_m – количество молекулярной воды, %; m_c – количество силанольной воды, %.

Оценка степени обводнения проводилась по данным дифференциально-термического анализа на тонкомолотом стекле подвергнутом обводнению различными способами. Полученные данные позволяют утверждать, что у тонкомолотых стекол, прошедших автоклавную обработку, степень обводнения в несколько раз выше степени обводнения стекол, обработанных в пропарочной камере, так например, для тонкомолотого бесцветного стекла обводненного в автоклаве степень обводнения 12,5 %, а у стекла

обводненного в пропарочной камере на 6,3 %, что в 2 раза меньше чем в автоклаве.

Энергетическое состояние поверхности играет определяющую роль в фундаментальных физических и процессах адсорбции, хемосорбции, миграции адсорбированных частиц вдоль поверхности, химическом взаимодействии частиц вблизи раздела фаз. При изучении энергетических характеристик модифицированной поверхности стекол использовали метод Ван-Осс-Гуда (VOG) – метод тестовых жидкостей, в качестве тестовой жидкости использовалась вода. Установлено, что для стекол различных цветов краевой угол смачивания увеличивался в ряду необработанное – пропаренное – автоклавированное, угол смачивания при интенсификации гидротермальной обработки возрастал на $12\text{--}15^\circ$. Наибольший угол смачивания имеет коричневое стекло – $70\text{--}85^\circ$, у зеленого $68\text{--}81^\circ$, у бесцветного $65\text{--}82^\circ$, что может быть связано с

большим содержанием щелочных оксидов в составе коричневого стекла.

Изменение состояния поверхности (микрорельефа) щелочного силикатного стекла изучалось с помощью сканирующего зондового микроскопа (SPM - Scanning Probe Microscope). По данным электронно-микроскопических исследо-

ваний поверхность стекла представляет собой отдельные глобулы. Полученные 3D схемы поверхности исходного щелочного силикатного стекла представлены на рисунке 2. Установлено, что поверхность исходного стекла имеет глобулы высотой и глубиной от -50 до $+50$ нм.

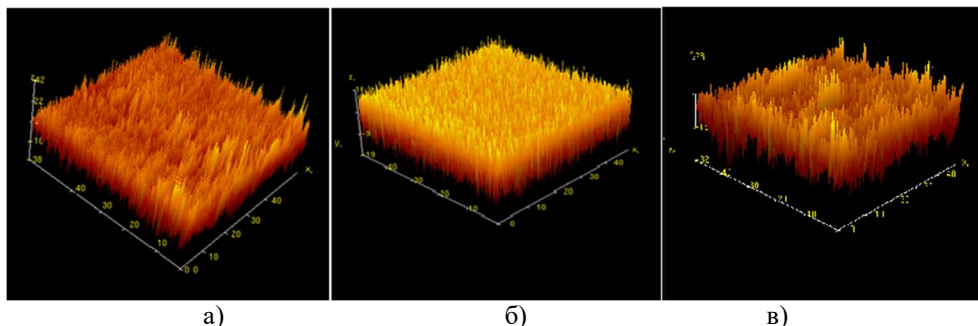


Рис. 2. 3D схемы поверхности щелочного силикатного стекла:
а) бесцветного; б) зеленого; в) коричневого

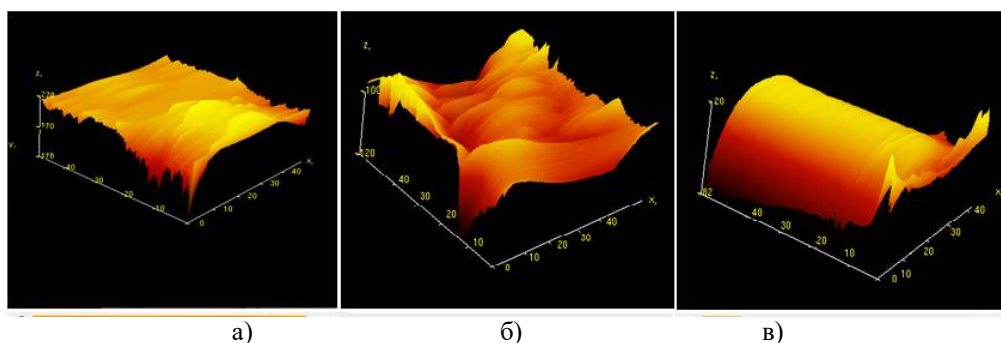


Рис. 3. 3D схемы поверхности щелочного силикатного стекла, обработанного в пропарочной камере: а) бесцветного; б) зеленого; в) коричневого

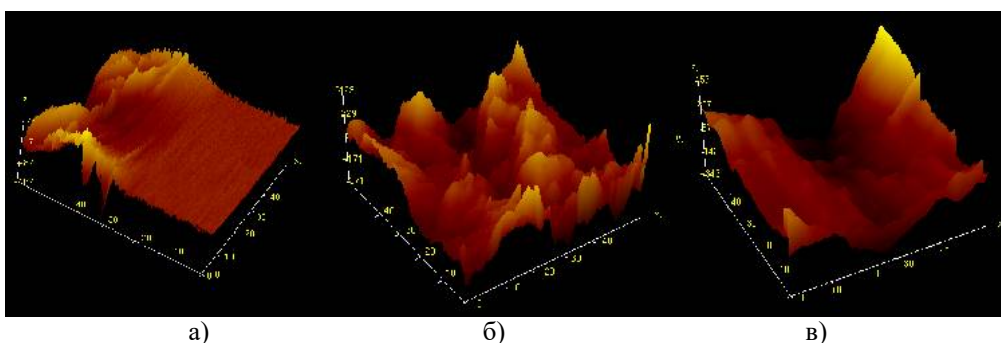


Рис. 4. 3D схемы поверхности щелочного силикатного стекла, обработанного в автоклаве: а) бесцветного; б) зеленого; в) коричневого

Анализируя полученные 3D поверхности щелочного силикатного стекла исходного, обработанного в пропарочной камере и автоклаве удалось установить, что после обработки в пропарочной камере и автоклаве происходит сглаживание глобул (рисунок 3,4). Это происходит, вероятно, за счет растворения на поверхности стекла аморфного кремнезема с образованием в дальнейшем геля кремнекислоты. Разрыв связей $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ распространяется вглубь частицы стекла, его структура разрушается, кремнезем

начинает переходить в жидкую фазу с образованием частиц кремниевой кислоты. По мере растворения SiO_2 и повышения его концентрации в растворе понижается pH среды и происходит поликонденсация с образованием золя кремниевой кислоты, который затем переходит в гель. Сглаживание глобул и искажение поверхности после автоклавной обработки происходит в большей степени по сравнению со стеклом обработанным в пропарочной камере, что подтверждает предположение об увеличении

глубины процессов гидротермической деструкции стекла с увеличением времени и температуры гидротермальной обработки

Сравнивая полученные поверхности стекла разных цветов (бесцветного, зеленого, коричневого) подвергнутого гидротермальной обработке в различных условиях (в пропарочной камере и в автоклаве) можно заключить, что процессы гидротермической деструкции в наибольшей степени проявляются для зеленого и бесцветного стекла.

Для оценки возможности получения пористых заполнителей на основе обводненного стекла выполнены лабораторные исследования, которые подтвердили состоятельность выдвинутых научных предположений. Получены высокоэффективные теплоизоляционные материалы в виде гранул пеностекла различного диаметра от 5–40 мм с насыпной плотностью 150–240 кг/м³, весьма низкой теплопроводностью 0,05–0,06 Вт/(м·°С) [5].

**Работа выполнена при использовании оборудования Центра коллективного пользования Воронежского ГАСУ им. Ю.М. Борисова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Безбородов М.А. Химическая устойчивость силикатных стекол. Минск: Изд. Наука и техника, 1972. 302 с.
2. Айлер К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов: перевод с английского под ред. Н.А. Торопова. М.: Изд. Государство литературы по строительству и строительным материалам, 1959. 288 с.
3. Горлов Ю.П. Эффективная утилизация боя искусственных щелочных стекол // Сборник материалов юбилейных чтений «Развитие теории и технологии в области футеровочных, изоляционных и отделочных материалов» посвященные семидесятилетию со дня рождения Ю.П. Горлова. М.: МГСУ. 2003. С. 18–20
4. Чернышов Е.М., Шелковникова Т.И., Баранов Е.В. Новый технологический принцип поризации и вспучивания стекла при получении легких заполнителей // Вестник Центрального регионального отделения РААСН. 2009. №8. С. 95–102.
5. Шелковникова Т.И., Баранов Е.В. Получение и свойства эффективных материалов на основе стеклобоя // Кровельные и изоляционные материалы. 2007. №1. С. 51–53

Baranov E.V., Shelkovnikova T.I.

THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL ASSESSMENT OF THE TRANSFORMATION OF THE SILICATE MESH AND GLASS SURFACES UNDER THE ACTION OF WATER AND STEAM

In the article the hydrolytic destruction of alkaline silicate glasses under the action of steam and the basic processes during the hydrothermal treatment are examined, the assessment of influence of various types of hydrothermal treatment on the processes of silicate glasses irrigation is carried out and the quantitative assessment of some thermodynamic parameters is given.

Key words: *silicate glass, hydrothermal treatment, the processes of glass irrigation, the degree of irrigation*

Баранов Евгений Владимирович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций
Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
Адрес: Россия, 394006, Воронеж, ул. 20 лет Октября, д. 84.
E-mail: baranov.evg@mail.ru

Шелковникова Татьяна Иннокентьевна, канд. техн. наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций
Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
Адрес: Россия, 394006, Воронеж, ул. 20 лет Октября, д. 84.
E-mail: tschelk@mail.ru