

400–550 °С и большой энтропийный эффект в интервале температур 700–870 °С. В закристаллизованных образцах № 1, 2, 3 выявлены кристаллы диопсида $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($d = 2,98, 2,52, 1,744, 1,1616, 1,418 \text{ \AA}$), авгита $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ ($d = 1,41, 1,32, 1,07 \text{ \AA}$).

В образцах № 4, 5 закристаллизовался $\text{FeO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($d = 2,98, 2,23, 2,94 \text{ \AA}$). Отмечено, что стекла, полученные из кислых шлаков, имели повышенные температуры плавления и кристаллизации (1200 °С и выше). Предполагается, что ионы Fe^{+2} , находящиеся в узлах кремнекислородных тетраэдров, деполимеризуют кремнекислородную структуру, снижая температуру плавления. При повышении кислотности шлака повышается температура плавления составов. Видимо, с повышением кислотности укрупняются кремнекислородные комплексы, в которых существует большая энергия связи между анионами и окружающими ионами. В силу этого ионы металлов не могут свободно перемещаться в расплаве и влиять на структуру систем.

В общем случае, проведенные эксперименты показали возможность применения основных и кислых сталеплавильных шлаков для получения стеклокристаллических материалов. Полученные композиции могут быть рекомендованы для получения износостойких материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жук А. А., Сычева И. В. Использование вторичных ресурсов – важнейший фактор экономии сырьевых ресурсов в промышленности строительных материалов // Труды Всесоюзной конференции «Пути использования вторичных ресурсов для производства строительных материалов и изделий», Чимкент, октябрь, 1986. – С. 118–126.
2. Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий: Обзор. информ. – М.: ВНИИЭСМ, 1984. – 86 с.

REFERENCES

1. Zhuk A. A., Sycheva I. V. Ispol'zovanie vtovichnykh resursov – vazhnejshij faktor jekonomii syr'evykh resursov v promyshlennosti stroitel'nykh materialov [The use of secondary resources – a key factor in saving raw materials in the building materials industry]. *Trudy Vsesouznoy konferentsii «Puti ispol'zovanija vtovichnykh resursov dlja proizvodstva stroitel'nykh materialov»*, Chimkent, October, 1986, pp. 118–126 (in Russian).
2. Ispol'zovanie othodov, poputnykh produktov v proizvodstve stroitel'nykh materialov i izdelij [The use of waste, by-products in the production of building materials and products]. *Obzor. inform.*, Moscow, VNIIESM, 1984, 86 p (in Russian).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИСХОДНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КРЕМНЕЗЕМНОГО ВОЛОКНА

**С. В. Мулеванов, В. М. Нарцев, БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород;
О. Ф. Бейнарович, И. Н. Гаврикова, ОАО «НПО «Стеклопластик»,
пос. Андреевка, Московская обл., Россия**

Ключевые слова: структура натриевосиликатных стекол, кремнеземное волокно, фазовая неоднородность, метастабильная ликвация, сосуществующие стеклофазы, правило рычага, химический состав, зародыши объемной кристаллизации, сканирующая электронная микроскопия

Key words: structure of sodium silicate glasses, silica fiber, phase inhomogeneity, metastable phase separation, coexisting phases, lever rule, the chemical composition, volume nucleating agents, scanning electron microscopy

Технология выщелачивания позволяет получать кремнеземные волокна с высоким (до 99%) содержанием SiO_2 , обладающие уникальными механическими и теплофизическими свойствами. Основные требования к исходным стеклам для получения кремнеземного волокна – это достаточная технологичность, позволяющая осуществлять их варку и выработку известными методами промышленного производства, а также особые химические свойства,

обеспечивающие быстрое и практически полное удаление щелочной составляющей стекла без разрушения кремнекислородного каркаса.

Оптимальным следует считать такое распределение в структуре стекла щелочного компонента, которое обеспечивает легкую противодиффузию кислотных и выщелачиваемых ионов. Наличие подобной структурной неоднородности, однако, может усиливать технологически нежелательную кристаллизацию расплава, что создает проблемы при разработке составов стекол для производства непрерывного волокна.

В основном для изготовления кремнеземного волокна используют исходные стекла в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [1], $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, а также $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ (стекло E) [2]. Составы стекол в указанных системах находятся в областях метастабильной ликвации или в непосредственной близости к ним, что может создавать условия для формирования неоднородной структуры. Например, составы отечественных стекол № 23 и № 11, используемые для получения промышленного кремнеземного волокна, при пересчете на двухкомпонентную систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (табл. 1) располагаются в непосредственной близости к щелочной границе купола метастабильной ликвации, построенного на основе статистически усредненных экспериментальных данных [3] (рис. 1).

Т а б л и ц а 1

Химические составы стекол для производства кремнеземного волокна и результаты пересчета составов на систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Стекло	Содержание компонентов, мол. %			
	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	остальное
<i>По результатам анализа</i>				
№ 23	76,79	22,94	0,17	0,10
№ 11	77,70	20,11	1,7	0,49
<i>Пересчет на систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$</i>				
№ 23*	77,17	22,83	–	–
№ 11*	81,40	18,60	–	–

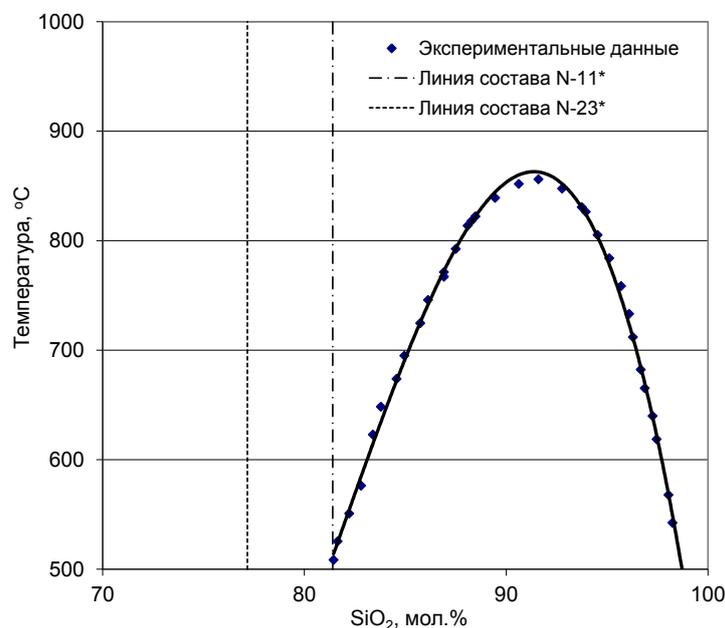


Рис. 1. Область несовместимости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

При пересчете составов исходили из соображений, что катионы Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и Zr^{4+} образуют тетраэдрические комплексы с кислородом и участвуют в образовании структурной сетки стекла, а часть катионов Na^+ , выполняющих роль компенсаторов отрицательного заряда на тетраэдрах AlO_4^- и FeO_4^- , была вычтена из общего содержания Na_2O .

Исследователи [4–6] сходятся во мнении, что критическая температура для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, ниже которой начинается разделение фаз составляет $850-870^\circ\text{C}$. Следует отметить, что температура ликвации, как и вся область несовместимости в системе $\text{Na}_2\text{O}-$

SiO₂ определена в основном по результатам спектрофотометрического анализа рассеяния видимого света (опалесценции) на термообработанных стеклах. Этот метод имеет ограничения, как указано в [7], по минимальному размеру неоднородностей (они должны быть приблизительно больше 40 нм) и наличию значительных отличий в показателях преломления между неоднородностями и основной матрицей. Кроме того, исчезновение опалесценции может быть связано не с гомогенизацией структуры вследствие выравнивания составов сосуществующих фаз, а вызвано размытием границ раздела между областями неоднородности при неизменности их составов [6]. Таким образом, в системе Na₂O–SiO₂ купол ликвации может быть шире, чем оптически регистрируемая область опалесценции. Моделирование жидкостного разделения фаз и теоретический расчет [8] также показывает, что формирование неоднородной структуры в рассматриваемой системе может начинаться уже с 70 мол. % SiO₂. Пересчитанные нами составы № 11* и № 23* с определенным допуском могут быть отнесены к этой области.

Ввиду того, что состав стекла № 23 в пересчете на систему Na₂O–SiO₂ находится вне купола ликвации, нет достаточных оснований предполагать возможность фазового распада. Однако, на наш взгляд, это стекло может иметь неоднородную структуру без образования явных границ между фазами.

Линия состава стекла № 11* пересекает в нижней части купол метастабильной ликвации с температурой начала фазового разделения 514,4 °С. Особенность метастабильной ликвации в исследуемой системе заключаются в том, что она протекает при температурах, близких к температуре стеклования, с ней связаны сложные процессы перестройки структуры, на которые оказывают влияние не только температура, но и скорость нагрева (охлаждения), и тепловое прошлое стекла.

Представляет несомненный интерес установление для стекла № 11* составов сосуществующих фаз. Ввиду чрезвычайной сложности экспериментального определения, для исследуемой двухкомпонентной системы может быть выполнен приблизительный расчет составов по правилу рычага [9]. Химические составы натрийсиликатной (NS) и кремнеземистой (S) фаз были рассчитаны для различных температур на основании диаграммы состояния (см. рис. 1).

При определении относительного содержания сосуществующих фаз исходили из того, что суммарное количество SiO₂ и Na₂O из обеих фаз должно равняться их количеству в однородном стекле. Относительное содержание S-фазы (v_S, мол. %) определялось по формуле

$$v_S = 100(\text{SiO}_2^{\text{одн}} - \text{SiO}_2^{\text{NS}}) / (\text{SiO}_2^{\text{S}} - \text{SiO}_2^{\text{NS}}),$$

где SiO₂^{одн}, SiO₂^{NS} и SiO₂^S – содержание SiO₂ в однородном стекле, NS- и S-фазах соответственно, в мол. %.

Относительное содержание NS-фазы (v_{NS}, мол. %), будет равно

$$v_{NS} = 100 - v_S.$$

Результаты расчетов химических составов и относительного содержания сосуществующих стеклофаз приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные химические составы и относительное содержание сосуществующих стеклофаз в стекле № 11*

Температура, °С	Составы стеклофаз, мол. %				Относительное содержание фазы, мол. %	
	NS-фаза		S-фаза		NS-фаза	S-фаза
	SiO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	Na ₂ O		
514,4	81,4	18,6	98,46	1,54	100	0
512	81,38	18,62	98,49	1,51	99,9	0,1
510	81,33	18,67	98,51	1,49	99,6	0,4
508	81,29	18,71	98,54	1,46	99,4	0,6
506	81,24	18,76	98,56	1,44	99,1	0,9
504	81,2	18,8	98,59	1,41	98,8	1,2
502	81,15	18,85	98,61	1,39	98,6	1,4
500	81,11	18,89	98,64	1,36	98,3	1,7

На основании этих расчетов сделан вывод, что в исходном стекле № 11* высококатионная (NS) стеклофаза образует матрицу, а кремнеземистая, высокополимеризованная (S) стягивается в капли.

Мольное содержание и пропорциональный ей относительный объем капельной фазы невелики, но, при малых размерах капель и их равномерном распределении в структуре, они будут являться зародышами объемной кристаллизации.

Исследование структур шариков из стекол № 23 и 11 на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU подтверждает факт наличия фазовой неоднородности, имеющей кристаллическую природу (рис. 2, 3).

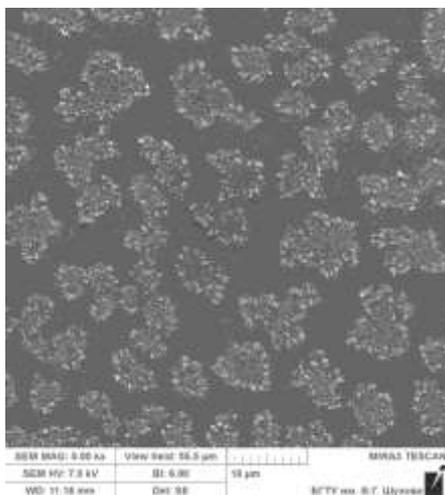


Рис. 2. Электронная микрофотография исходного стекла № 23

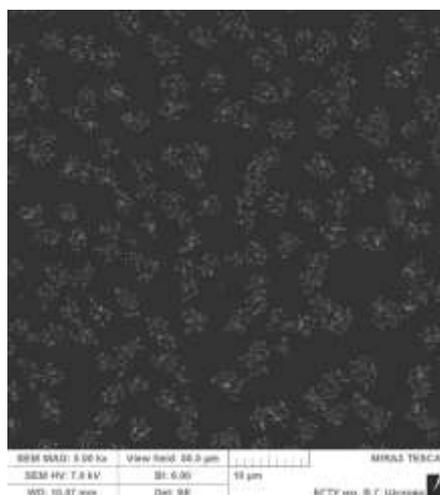


Рис. 3. Электронная микрофотография исходного стекла № 11

Морфология и расположение микровключений указывают на объемный характер кристаллизации. Приблизительный расчет содержания микровключений в стекле № 23 показал, что их число меньше (~ 22700 шт/мм²), а линейные размеры больше (~ 6 мкм), чем в стекле № 11 (~ 43500 шт/мм² и ~ 3 мкм соответственно). Это свидетельствует о различных скоростях роста кристаллических фаз и, соответственно, различной степени развития процесса. Малое содержание кристаллических фаз в стеклах не позволяет произвести их идентификацию методом рентгеновской дифракции.

Склонность к кристаллизации и наличие микрокристаллических включений в исходных стеклах при получении шариков следует признать нежелательным фактором, так как в процессе расплавления они могут сохраняться в той или иной форме, обуславливать повышенную обрывность волокна при выработке и понижать качество конечного продукта.

В приведенных результатах исследования нет прямых указаний на протекание в исследуемых стеклах ликвационного разделения фаз, однако наблюдаемая в них объемная кристаллизация косвенно указывает на ее гетерогенный характер, т. е. наличие готовых центров. Протекание гомогенной кристаллизации представляется маловероятным вследствие особенностей расположения составов на фазовой диаграмме и высокой скорости охлаждения расплава.

Есть все основания считать, что для наших условий гомогенная кристаллизация стеклообразующего расплава если и протекает, то с очень малой скоростью. А вот образование поверхностей раздела фаз, связанных с ликвацией, создает благоприятные условия для кристаллизации по гетерогенному механизму. Наличие микронеоднородностей без явных фазовых границ также создает структурно-химические предпосылки к объемной кристаллизации стекла. При этом наиболее вероятным является выделение высокотемпературных форм кремнезема. На рис. 4 приведена электронная микрофотография участка стекла № 11, прошедшего термообработку при температуре 520 °С в течение 2 ч. Наблюдается морфологически весьма характерный кристалл кристобалита в дворике кристаллизации, свободном от микровключений.

Следует особо остановиться на корректности пересчета многокомпонентного состава стекла № 11 на двухкомпонентный № 11*, особенно в части Al₂O₃. В большинстве стеклообразующих систем оксид алюминия, по мнению [10, 11], играет роль гомогенизатора, которая

заключается в понижении температуры ликвации, т. е. в снижении высоты купола и уменьшении его размеров вплоть до полного исчезновения. По этой логике сделанные нами допущения выглядят некорректными, однако нам представляется сомнительной однозначность оценки структурной роли алюминия, как и точность методики определения границ областей несмешиваемости, основанной на появлении (или исчезновении) опалесценции в стеклах. Как было указано выше, опалесценция может быть установлена при минимальном размере включений около 40 нм. Кроме того, необходимым условием является также существенное различие коэффициентов преломления фаз, в ином случае опалесценция, т. е. видимое проявление ликвации, замечена не будет.



Рис. 4. Электронная микрофотография термообработанного (520 °С, 2 ч) стекла № 11

Надо отметить, что использование такого традиционного способа регистрации ликвации как просвечивающая электронная микроскопия тонких сколов стекла также не всегда дает действительно объективную картину вследствие возможного появления артефактов [12]. Все это, на наш взгляд, требует применения новых, более совершенных методов исследования ликвации и структурной роли алюминия при различном его содержании в натриевосиликатных стеклах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2165393 Российская Федерация, МПК C03 C13/00. Стекло для производства стекловолокна и высокотемпературное кремнеземное волокно на его основе / Журба Е. Н., Лавгунович И. А., Трофимов А. Н. [и др.]. Заявл. 25.10.2000; опубл. 20.04.01, Бюл. № 11.
2. Wallenberger F. T. Commercial and Experimental Glass Fibers // *Fiberglass and Glass Technology*. – New York: Springer US, 2010. – P. 3–90.
3. Lambotte G. Approche thermodynamique de la corrosion des réfractaires aluminosiliceux par le bain cryolithique: modélisation thermodynamique du système quaternaire réciproque AlF_3 – NaF – SiF_4 – Al_2O_3 – Na_2O – SiO_2 / Dissertation PhD. – Université de Montréal, 2012. – 294 p.
4. Porai-Koshits E. A., Averjanov V. I. Primary and Secondary Phase Separation of Sodium Silicate Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1968. – Vol. 1, № 1. – P. 29–38.
5. Tomozawa M., MacCrone R. K., Herman H. Study of Phase Separation of Na_2O – SiO_2 Glass by X-Ray Small Angle Scattering // *Phys. Chem. Glasses*. – 1970. – Vol. 11, № 5. – P. 136–150.
6. Самотейкин В. В. Предельная температура опалесценции в натриево-силикатных стеклах // *Стекло и керамика*. – 2004. – № 9. – С. 6–9.
7. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / под ред. Б. Г. Варшала. – Л.: Наука, 1991. – 276 с.
8. Филипович В. Н., Дмитриев Д. Д. Теория ликвации и атомно-ионная структура некоторых двухкомпонентных стекол // *Ликвационные явления в стеклах: Труды первого Всесоюзного симпозиума (Ленинград, 16–18 апреля 1968 г.)*. – Л.: Наука, 1969. – С. 11–21.
9. Шелби Дж. Е. Структура, свойства и технология стекла / пер. с англ. Е. Ф. Медведева; под ред. А. И. Христофорова и Е. П. Головина. – М.: Мир, 2006. – 288 с.
10. Topping J. A., Murthy M. K. Effect of small additions of Al_2O_3 and Ga_2O_3 on the immiscibility temperature of Na_2O – SiO_2 glasses // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1973. – Vol. 56, № 5. – P. 270–275.

11. Структурная интерпретация ликвационных явлений в стеклах систем $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ на основе представлений об образовании щелочноалюминатных комплексов / Б. Г. Варшал, Ю. В. Гойхман, Л. Л. Мирских [и др.] // Физика и химия стекла. – 1981. – Т. 7, № 3. – С. 297–305.
12. Явления ликвации в стеклах / Н. С. Андреев, О. В. Мазурин, Е. А. Порай-Кошиц [и др.]. – Л.: Наука, 1974. – 230 с.

REFERENCES

1. Patent. RU 2165393. *Glass for the production of glass fiber and high-temperature silica fiber based on it* [Steklo dlja proizvodstva steklovolokna i vysokotemperaturnoe kremnezemnoe volokno na ego osnove]. Zhurba E. N., Lavrynovych I. A., Trofimov A. N., et al. Declared 25.10.2000. Published 20.04.01. Bulletin no. 11 (in Russian).
2. Wallenberger F. T. Commercial and Experimental Glass Fibers. *Fiberglass and Glass Technology*, New York: Springer US, 2010, pp. 3–90.
3. Lambotte G. *Approche thermodynamique de la corrosion des réfractaires aluminosiliceux par le bain cryolithique: modélisation thermodynamique du système quaternaire réciproque $AlF_3-NaF-SiF_4-Al_2O_3-Na_2O-SiO_2$* : Dissertation PhD. Université de Montréal, 2012, 294 p.
4. Porai-Koshits E. A., Averjanov V. I. Primary and Secondary Phase Separation of Sodium Silicate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1968, vol. 1, no. 1, pp. 29–38.
5. Tomozawa M., MacCrone R. K., Herman H. Study of Phase Separation of Na_2O-SiO_2 Glass by X-Ray Small Angle Scattering. *Phys. Chem. Glasses*, 1970, vol. 11, no. 5, pp. 136–150.
6. Samoteikin V. V. Predel'naja temperatura opalescensii v natrievo-silikatnyh steklah [Limiting Opalescence Temperature in Sodium Silicate Glasses]. *Steklo i keramika*, 2004, vol. 61, no. 9, pp. 6–9 (in Russian).
7. *Dvuchfaznye stekla: struktura, svojstva, primenenie* [Two-phase glass: structure, properties, applications]. Ed. B. G. Varshal. Leningrad: Nauka, 1991, 276 p (in Russian).
8. Filipovich V. N., Dmitriev D. D. The theory of phase separation and ion atomic structure of some two-component glass. *Likvacionnye javlenija v steklah: Trudy pervogo vsesojuznogo simpoziuma*. Leningrad: Nauka, 1969, pp. 11–21 (in Russian).
9. Shelbi Dzh. E. *Struktura, svojstva i tekhnologiya stekla* [Structure, properties and technology of glass]. Moscow: Mir, 2006, 288 p (in Russian).
10. Topping J. A., Murthy M. K. Effect of small additions of Al_2O_3 and Ga_2O_3 on the immiscibility temperature of Na_2O-SiO_2 glasses. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1973, vol. 56, no. 5, pp. 270–275.
11. Varshal B. G., Goyhman V. Yu., Mirskih L. L., et al. Structural interpretation of phase separation phenomena in glasses systems $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ based ideas about the formation of an alkaline aluminate complexes. *Fizika i himija stekla*, 1981, vol. 7, no. 3, pp. 297–305 (in Russian).
12. Andreev N. S., Mazurin O. V., Poraj-Koshic E. A., et al. *Javlenija likvacii v steklah* [The phenomena of phase separation in glasses]. Leningrad: Nauka, 1974, 230 p (in Russian).

РАЗРАБОТКА ЭМАЛИ С УСТОЙЧИВЫМ НАНОРАЗМЕРНЫМ СЕРЕБРОМ ДЛЯ ОТДЕЛКИ ЦЕМЕНТНО-ИЗВЕСТКОВЫХ ШТУКАТУРОК

**В. В. Строкова, П. С. Баскаков, К. П. Мальцева,
БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород**

Ключевые слова: наночастицы серебра, водные эмали, полимерные дисперсии, устойчивость, биоцидность

Key words: silver nanoparticles, water enamel, polymer dispersions, stability, biocide

Хорошо известно, какой большой вред здоровью наносят разнообразные микроорганизмы, присутствующие в воздухе помещений бытового назначения в огромном количестве. Особо устойчивые микроорганизмы, такие как микобактерии туберкулеза, гепатита и гриппа, оседающие на поверхности стен и потолков, представляют эпидемическую опасность для населения. Одним из путей решения данных проблем могут служить применение эмалей с биоцидными эффектом. Такие эмали, кроме способности защищать от биокоррозии [1], должны взаимодействовать с микроорганизмами на поверхности, тем самым предотвращать заражение помещений и материалов.