

4. Musafirova G. Ya., Grushevskaya E. N., Verbishchuk Ya. Ya. Mineral-organic composite materials. *Mekhanicheskie svoystva sovremennykh konstruksionnykh materialov*: Mezhdunar. nauchnye chteniya im. chl.-korr. RAN I. A. Odinga. Moscow: IMET RAN, 2014, pp. 203–204 (in Russian).
5. Grushevskaya E. N., Musafirova G. Ya., Maksimovich S. V. Composite materials based on mineral binders, modified by additives of secondary polymers. *Perspektivnye napravleniya innovatsionnogo razvitiya stroitel'stva i podgotovki inzhenernykh kadrov*: sb. nauch. statey XIX Mezhdunar. nauch.-metod. seminar. Brest: BrGTU, 2014, p. 2, pp. 39–43 (in Russian).
6. Kaprielov S. S., Sheynfel'd A. V., Kardumyan G. S. Unique concretes and experience of their implementation in modern construction. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*, 2013, no. 1, pp. 42–44 (in Russian).
7. Dvorkin L. I., Dvorkin O. L. *Stroitel'nye mineral'nye vyazhushchie materialy* [Building mineral binding materials]. Moscow: Infra-Inzheneriya, 2011, 544 p (in Russian).
8. Krivoborodov Yu. R., Kataev S. A. The influence of polymer additives on the properties of oil-well cements. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2014, vol. 21, no. 4, pp. 26–28 (in Russian).

СТРУКТУРООПРЕДЕЛЯЮЩИЕ КРИТЕРИИ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ

Е. Ф. Медведев, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Нижегородская обл., г. Саров;
Р. Г. Мелконян, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Ключевые слова: стекло, газовая проницаемость, водород, структура, критерии
Key words: glass, gas permeation, hydrogen, structure, criteria

Газовая (в частности, водородная) проницаемость стекла как вещества не относится к хорошо изученным свойствам, однако в связи с использованием стеклянных микросфер в качестве газовых микробаллонов в водородной энергетике, лазерной физике и других отраслях эта проблема становится актуальной. Под газопроницаемостью подразумевается способность стекла обмениваться с внешней средой газом путем пропускания его по системе пор от поверхности раздела «газ – стекло» через внутренний объем стекла в направлении к противоположной поверхности раздела «стекло – газ». Наиболее проницаемы для водорода кварцевое и высококремнеземистые стекла [1–3]. Следует иметь в виду, что проницаемость стекла как вещества и проницаемость стеклоизделия не тождественны: на данное свойство изделий существенно влияет дефектность поверхности, а это определяется особенностями технологии производства.

Газовая проницаемость – свойство стекла как вещества – никогда не рассматривалась с точки зрения его структуры. В известных выражениях представлена зависимость этого свойства от температуры [1, 2, 4, 5], размеров изделий [6], газовых потоков и разности давлений с обеих сторон стекла [7], времени диффузии газа [3, 8], энергии активации диффузии газа [1, 2, 4, 8], количества стеклообразующих оксидов SiO₂, B₂O₃ и P₂O₅ [9]. Парадоксально, но в указанных работах, кроме [9], составы стекол никак не отражены.

В настоящей работе изложены научно обоснованные принципы разработки критериев для прогнозирования структуры и газовой проницаемости стекол силикатной, боратной и боросиликатной систем.

Для стекол, основными компонентами которых, формирующими структуру, являются SiO₂ и Na₂O, в качестве критерия необходимо учитывать силикатный модуль n_{Si}^* (1) [10]:

$$n_{Si} = \frac{C_{SiO_2}}{C_{Na_2O}}, \quad (1)$$

где C_{SiO_2} , C_{Na_2O} – содержание соответственно оксидов SiO₂ и Na₂O, мол. %.

* Для обозначения модуля в литературе применяют символ M , но этим же символом обозначают и молярную массу, поэтому для силикатного модуля использован символ n_{Si} .

Для определения доли конкретного стеклообразователя Gf в составе стекла с несколькими стеклообразователями предлагается критерий «относительный модуль n_{Gf} » (2):

$$n_{Gf} = \frac{C_{Gf}}{\sum_i C_{Gf,i} + \sum_i C_i} = 0,01 C_{Gf}, \quad 0 < n_{Gf} \leq 1, \quad (2)$$

где C_{Gf} – концентрация конкретного оксида-стеклообразователя, мол. %; $\sum_i C_{Gf,i}$ – концентрация суммы стеклообразующих оксидов, мол. %; $\sum_i C_i$ – концентрация суммы модификаторов Mod и промежуточных компонентов Int , мол. %; i – компонент состава.

Относительный модуль можно применять даже тогда, когда составы образованы только стеклообразователями, а модификаторы и (или) промежуточные компоненты отсутствуют, т. е. при $\sum_i C_i = 0$ знаменатель не обращается в ноль в отличие от силикатного модуля (1), поэтому форма выражения (2) правомерна.

В работе [11] в качестве меры связности сетки стекол, содержащих оксид SiO_2 , принят «коэффициент f_{Si} , равный отношению числа атомов кремния к числу атомов кислорода Si/O , или обратная величина – кислородное число $R_o = \frac{O}{Si}$ ». Для расчета f_{Si} предложена формула (3); молярная доля оксида в составе обозначена символом γ :

$$f_{Si} = \frac{\gamma_{SiO_2}}{\gamma_{Me_2O} + \gamma_{MeO} + 3\gamma_{Me_2O_3} + 2\gamma_{MeO_2} + 5\gamma_{Me_2O_5} + 3\gamma_{MeO_3}}. \quad (3)$$

В указанной работе при расчете величины f_{Si} содержание B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 учтено в знаменателе (Me_2O_3 , Me_2O_5), однако эти оксиды не являются донорами кислорода для SiO_2 , напротив, в стеклообразующих системах (например, боро-, алюмоборосиликатных, силикофосфатных и др.) они выполняют функцию вторых и третьих сеткообразователей.

В работе [12] доля бора в разных координационных состояниях ($[BO_3]$, $[BO_4]$) определяется критерием «кислородное число O » (4):

$$O = \frac{C_{PbO} + \sum C_{RO} + \sum C_{R_2O} - C_{Al_2O_3}}{C_{B_2O_3}}, \quad (4)$$

где C – концентрация оксида (указан в нижнем индексе); R_2O , RO – оксиды соответственно одно- и двухвалентного металла.

Очевидно разночтение в работах [11, 12] по кислородному числу. Параметр O (4) [12] выражает соотношение концентраций стеклообразователя B_2O_3 и модификаторов в сумме с промежуточными компонентами. Аналогично силикатному модулю (1), это не что иное, как обратный боратный модуль n_B (5), и, скорее всего, к кислороду он никакого отношения не имеет:

$$O_{(4)} = n_B^{-1} = \left(\frac{C_{B_2O_3}}{C_{Mod + Int}} \right)^{-1}. \quad (5)$$

В качестве альтернативы предлагаются критерии «доля кислорода в оксиде p_O » и «количество кислорода O », вносимого оксидом i в состав стекла:

$$p_O = \frac{A_{rel} n_O}{M_{rel}}; \quad O_i = C_i p_{O,i},$$

где A_{rel} , M_{rel} – относительная масса соответственно атома кислорода и молекулы оксида; n_O – количество атомов кислорода в молекуле оксида (символ O авторов работы [12] сохранен).

Количество кислорода O в стекле выражается суммой кислорода, вносимого стеклообразователями O_{Gf} , модификаторами O_{Mod} и промежуточными оксидами O_{Int} :

$$O = O_{Gf} + O_{Mod} + O_{Int}.$$

Автором работы [13] предложен критерий «фактор связности структуры стекла Y »:

$$Y = \frac{\sum I_j Z_j - \sum I_k}{\sum I_j}. \quad (6)$$

С учетом рекомендаций автора указанной работы формулу (6) преобразовали к виду

$$Y = \frac{\sum_j x_j C_j Z_j - \sum_k x_k C_k}{\sum_j x_j C_j}, \quad (7)$$

где Z – валентность; $x_{k(j)}$ – число атомов металла в молекуле оксида; j, k – оксиды, содержащие катионы с валентностью соответственно $Z > 1$ и $Z = 1$; C – содержание оксида, мол. %; $I_{k(j)} = x_{k(j)} C_{k(j)}$.

Знак «-» в числителе означает, что щелочные оксиды разупорядочивают структуру стекол. Формулу (7) можно применять для прогнозирования размерности структуры стекол: $Y = 4$ указывает на образование трехмерной сетки, $Y = 3$ – двумерной слоистой, $Y = 2$ – одномерной цепочечной структуры, при $Y < 2$ нельзя считать возможным образование стекла; в работе [13] приведены соответствующие структурные мотивы.

Фактор связности Y отражает фундаментальную характеристику стекол – свободный объем [2, 4, 14–17], определяющий газовую проницаемость. С усилением связности структурная сетка стекла приближается к структуре наиболее газопроницаемого кварцевого стекла; низкая связность – признак менее проницаемой (более упакованной) структуры.

В таблице приведены данные по указанным критериям стекол, содержавших B_2O_3 . Как видно, наибольшим относительным модулям соответствуют наибольшие факторы связности структуры: $0,5 \leq n_{Gf} \leq 1$, $2,6 \leq Y \leq 3$. В двухкомпонентных боратных стеклах оксиды Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , MnO , ZnO , Rb_2O , BaO и PbO – модификаторы. Стекло из 100%-го оксида B_2O_3 наиболее насыщено кислородом: $p_{O, B_2O_3} = 0,7$, $O_{B_2O_3} = 69$ мол. %, $n_{Gf} = 1$, $Y = 3$. Состав с самыми низкими параметрами структуры ($n_{Gf} = 0,5$, $O = 42,1$ мол. %, $Y = 2,6$) состоял из 45 мол. % оксида B_2O_3 (наименьшее значение) и 55 мол. % оксида ZnO ($p_{O, ZnO} = 0,2$). Наиболее прочные структурные полиэдры формируют катионы B^{3+} , Si^{4+} и Ge^{4+} , сила поля f_i соответственно 1200, 380,7 и 227,8 Кл/м². Высокие значения силы поля f_i и энергии разрыва связей ΔH_{298}^0 (в ккал/моль): B–O 162, Si–O 191,3, Ge–O 157,5 (для сравнения $\Delta H_{298, Na-O}^0 = 61$ ккал/моль) [6] подтверждают некорректность формулы (3) – стеклообразователи не являются донорами кислорода для оксида SiO_2 ; ликвация в боросиликатах связана с формированием боратной структуры независимо от силикатной.

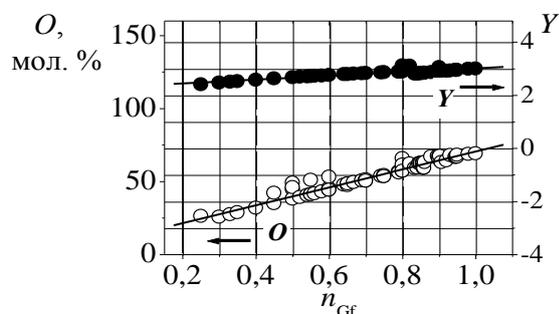
Статистические данные по 43 составам двухкомпонентных стекол с оксидом B_2O_3

| Оксид E_xO_y | Диапазон изменения параметров | | | | | Y |
|----------------|-------------------------------|----------------|------------|---------------------------|----------|-------|
| | C_i , мол. % | O_i , мол. % | $p_{O, i}$ | f_i , Кл/м ² | n_{Gf} | |
| B_2O_3 | 45–100 | 17,3–69,0 | 0,7 | 1200,0 | 0,5–1 | 2,6–3 |
| Li_2O | 0–12,2 | 0–6,5 | 0,5 | 44,4 | | |
| Na_2O | 0–15,5 | 0–4,0 | 0,3 | 17,7 | | |
| K_2O | 0–14,3 | 0–2,4 | 0,2 | 9,0 | | |
| Rb_2O | 0–16,7 | 0–1,5 | 0,1 | 7,3 | | |
| PbO | 0–9,4 | 0–4,9 | 0,1 | 21,9 | | |
| BaO | 0–40,0 | 0–4,0 | 0,1 | 17,6 | | |
| MnO | 0–50,0 | 0–11,5 | 0,2 | 50,0 | | |
| ZnO | 0–55,0 | 0–11,0 | 0,2 | 58,4 | | |
| CaO | 0–50,0 | 0–14,5 | 0,3 | 33,3 | | |
| SiO_2 | 0–20,0 | 0–10,6 | 0,5 | 380,7 | | |
| GeO_2 | 0–20,0 | 0–6,2 | 0,3 | 227,8 | | |
| <i>basGf</i> | 25–100 | 17,3–69,0 | | | | |
| <i>addGf</i> | 0–70 | 0–11,0 | | | | |
| <i>Gf</i> | 25–100 | 17,3–69,0 | | | | |
| <i>basMod</i> | 0–50 | 0–14,5 | | | | |
| <i>addMod</i> | 0–75 | 0–11,5 | | | | |
| <i>Mod</i> | 0–75 | 0–14,5 | | | | |

Примечание: C – концентрация; i – оксид; O – содержание кислорода; p_O – доля кислорода в оксиде; f_i – сила поля катиона; n_{Gf} – относительный модуль; Y – фактор связности структуры; *bas*, *add* – соответственно основной и дополнительный компонент; составы заимствованы из разных литературных источников.

Относительный модуль, содержание кислорода в стекле и фактор связности структуры – взаимозависимые параметры: с ростом модуля n_{Gf} параметры O и Y возрастают (см. рисунок). Сходный вид зависимостей $O = f(n_{Gf})$ и $Y = f(n_{Gf})$ от одного и того же аргумента указывает на функциональную связь параметров O и Y (ρ_K – коэффициент корреляции):

$$\begin{aligned} Y &= 2,31 + 0,70n_{Gf}, & \rho_K &= 0,9; \\ O &= 9,27 + 61,38n_{Gf}, & \rho_K &= 0,97; \\ Y &= 2,22 + 0,01O, & \rho_K &= 0,9. \end{aligned}$$



Изменение содержания кислорода O и фактора связности структуры Y двухкомпонентных боратных стекол в зависимости от относительного модуля n_{Gf} (расчет по формуле (2))

Приведенные уравнения справедливы в пределах содержания компонентов, указанного в таблице. Отмеченные тенденции сохранились и в случае многокомпонентных стекол, содержащих оксид B_2O_3 (116 составов из разных литературных источников).

Свободный объем структуры стекла P_{str} и количество молей газа v_g , перемещающегося через стенку микросферы, выразили следующим образом:

$$\begin{aligned} P_{str} &= \frac{\sum V_{Gf} - \sum V_{Mod+Int}}{\sum V_{Gf}} = 1 - \frac{\sum V_{Mod+Int}}{\sum V_{Gf}}; \\ v_g &= k_g \left(1 - \frac{\sum V_{Mod+Int}}{\sum V_{Gf}} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\frac{\sum V_{Mod+Int}}{\sum V_{Gf}}$ – отношение молярных объемов оксидов, или коэффициент заполнения

структуры k_{str} ; k_g – константа; $k_g = 0,45 \cdot 10^2 V_{gl}$; $0,45 \cdot 10^2$ – отношение чисел Лошмидта ($N_L = 2,6868 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$) и Авогадро ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$); V_{gl} – объем сферической оболочки.

Объем сферической оболочки нетрудно рассчитать по формуле

$$V_{gl} = 4\pi \frac{d_{ext}^3 - d_{ins}^3}{3},$$

где d_{ext} , d_{ins} – соответственно внешний диаметр и диаметр внутренней полости микросферы (измеряют с помощью микроскопа). Массу и плотность стекла микросфер (толщина стенок 1–20 мкм) рассчитывают по методике [11] или определяют экспериментально.

Выражение (8) имеет четыре следствия:

$$\text{следствие 1: } v_g = 0, \quad 1 - \frac{\sum V_{Mod+Int}}{\sum V_{Gf}} = 0 \text{ при } k_{str} = 1 \quad (\sum V_{Mod+Int} = \sum V_{Gf}).$$

Стекло образуется, и оно как бы непроницаемо для газов. Реально такое невозможно, так как свободный объем – неотъемлемая часть структуры стекла, хотя для водородонаполняемых микросфер необходимы стекла с минимальной пористостью;

$$\text{следствие 2: } v_g = k_g, \quad 1 - \frac{\sum V_{Mod+Int}}{\sum V_{Gf}} = 1 \text{ при } k_{str} = 0 \quad (\sum V_{Mod+Int} = 0).$$

Стекло образуется, но только из стеклообразователей: $n_{Gf} \rightarrow \infty$, $Y \rightarrow 4$, $P_{str} \rightarrow 100\%$, проницаемость стекла наибольшая. Этот вывод полностью согласуется с данными, приведенными в работе [18];

$$\text{следствие 3: } \left(1 - \frac{\sum V_{Mod+Int}}{\sum V_{Gf}} \right) < 0 \text{ при } k_{str} > 1 \quad (\sum V_{Mod+Int} > \sum V_{Gf}).$$

Стекло не образуется; с утратой объекта нет смысла рассматривать его свойства;

следствие 4: $\left(1 - \frac{\sum V_{Mod+Int}}{\sum V_{Gf}}\right) > 0$ при $k_{str} < 1$ ($\sum V_{Mod+Int} < \sum V_{Gf}$), $P_{str} < 100\%$.

Вещество можно получить в стеклообразном состоянии, равновероятны как вытекание газа из микросферы, так и ее заполнение газом.

Определены условия изменения рассмотренных параметров:

$$0 \leq \left(1 - \frac{\sum V_{Mod+Int}}{\sum V_{Gf}}\right) < 1 \quad \text{при } 0 < k_{str} \leq 1 \text{ и } 0 < \sum V_{Mod+Int} \leq \sum V_{Gf}. \quad (9)$$

Анализ выражения (8), следствий из него и условий (9) доказывает, что проницаемостью можно управлять, изменяя объемы оксидов в структуре стекла. Стекло образуется, если структура менее чем наполовину сформирована модификаторами и промежуточными компонентами ($\sum V_{Mod+Int} \leq 50\%$). Если их доля превышает 50%, то фактор связности $Y < 2$, и

стекло не образуется. Таким образом, $k_{str} = \frac{\sum V_{Mod+Int}}{\sum V_{Gf}}$ – критерий стеклообразования и ха-

рактеристика способности стекла быть проницаемым для газа.

Ценные данные были получены при анализе размерности коэффициента водородной проницаемости K_H [9] по методу, описанному в работе [19]:

$$K_H = 8,1 \cdot 10^{-14} \cdot \exp\left[\left(-\frac{1}{T}\right)(17330 - 127,8C)\right],$$

где C – содержание стеклообразователей SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , мол. %; T – температура, К.

Размерность коэффициента K_H выражается следующим образом:

$$\frac{\text{моль} \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}. \quad (10)$$

$$\text{Па} = \left[\frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}^2}\right]. \quad (11)$$

После подстановки (11) в (10) и группировки получили

$$\left[\frac{\text{моль} \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}\right] = \left[\frac{\text{моль} \cdot \text{м} \cdot \text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{с}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кг}}\right] = \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \cdot \frac{\text{с}}{\text{кг}} \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{с}} \cdot \text{с}\right].$$

$\left[\frac{\text{кг}}{\text{с}} \cdot \frac{\text{с}}{\text{м}^2} \cdot \text{с}\right] = \left[\frac{\text{кг} \cdot \text{с}}{\text{м}^2}\right]$ – размерность массовой скорости потока газа $q_{m,H}$. Тогда

$$K_H = \frac{v_H}{q_{m,H} S}. \quad (12)$$

Согласно выражению (12), для определения коэффициента газопроницаемости необходимо знать количество водорода v_H (моль), площадь поверхности объекта (микросферы) S (м^2) и массовую скорость потока газа $q_{m,H}$ ($\text{кг} \cdot \text{с} / \text{м}^2$). Так ли это на самом деле?

Пусть микросферы изготовлены из кварцевого ($C_{SiO_2} = 100\%$) и силикатного ($C_{SiO_2} < 100\%$) стекол, а площадь S , количество водорода v_H и массовая скорость потока газа $q_{m,H}$ в обоих случаях одинаковы. Тогда и коэффициенты проницаемости кварцевого и силикатного стекол должны быть равными. Этого не может быть: среди оксидных стекол кварцевое отличается наибольшей газопроницаемостью [1, 17]. Для устранения «обезличенности» стекол необходим критерий их качественного отличия.

Рассмотрим ряд натриевосиликатных стекол с разными силикатными модулями n_{Si} (1) и факторами связности структуры Y (7), предельный случай – кварцевое стекло: $Na_2O \cdot SiO_2$ ($n_{Si} = 1$, $Y = 2$), $Na_2O \cdot 2SiO_2$ ($n_{Si} = 2$, $Y = 3$), $Na_2O \cdot 3SiO_2$ ($n_{Si} = 3$, $Y = 3,33$), ..., SiO_2 ($n_{Si} \rightarrow \infty$, $Y \rightarrow 4$). При наличии щелочного модификатора структура стекол изменяется от одномерной с фрагментами двухмерной структуры до двухмерной с фрагментами трехмерной структуры, в предельном случае – до трехмерной. С изменением состава и структуры стекол свойство изменится, т. е. в уравнении для расчета коэффициента K_H необходим критерий, характеризующий структуру (размерность) и состав стекла (все без исключения компоненты). Из известных критериев таковым является фактор связности структуры Y (7).

Если выражение (12) дополнить фактором связности структуры Y , то

$$K_H = \frac{v_H}{q_{m,H} S} \cdot Y. \quad (13)$$

Выражение (13) объясняет, почему проницаемость кварцевого стекла ($Y = 4$) больше проницаемости любого другого кремнийсодержащего стекла ($Y < 4$), и почему в технологии изготовления микросфер не следует применять кварцевое стекло [20]:

$$K_{H, SiO_2} = f(Y), \quad Y_{SiO_2} = 4; \quad K_{H, glass} = f(Y), \quad Y_{glass} < 4;$$

$$K_{H, SiO_2} = 4 \frac{v_H}{q_{m,H} S},$$

$$K = \frac{K_{H, SiO_2}}{K_{H, glass}} = 4Y^{-1} > 1 \text{ всегда, так как } Y \neq 0, \quad (14)$$

$$\text{если } 2 \leq Y < 4, \text{ то } 1 < K \leq 2, \quad (15)$$

где K – коэффициент сравнения стекол по водородной проницаемости.

Рассчитав K_H стекла произвольного состава, необходимо сравнить его с коэффициентом K_{H, SiO_2} (14) с учетом условия (15). Убедившись, что критерии Y , K , K_H удовлетворяют заданным значениям, можно продолжать разработку микросферной технологии.

Формулы (13)–(15) применимы для определения тенденции изменения водородной проницаемости стекол, сравнения их между собой по целевому свойству и прогнозирования перспективности для изготовления водородонаполняемых микросфер.

Итак, разработана система критериев, включающая силикатный модуль n_{Si} , фактор связности структуры Y , молярный объем оксида V_i , и новые критерии: доля кислорода $\rho_{O, i}$ в компоненте стекла; количество кислорода O_i , вносимого компонентом в состав; общее содержание кислорода O в составе; относительный модуль n_{Gf} для составов с двумя и большим количеством стеклообразователей с (без) промежуточных и модифицирующих оксидов; критерий $k_{str} = \Sigma V_{Mod + Int} / \Sigma V_{Gf}$, определяющий вероятность стеклообразования в зависимости от соотношения молярных объемов компонентов состава и характеризующий способность стекла быть газопроницаемым.

Получено выражение, определяющее количество водорода в свободном объеме структуры стекла v_g (моль) в зависимости от молярных объемов стеклообразователей ΣV_{Gf} , суммы модификаторов и промежуточных компонентов $\Sigma V_{Mod + Int}$.

Выявлена связь коэффициента водородопроницаемости $K_H = f(v_H, Y, q_{m, H^{-1}}, S^1)$, выражающего свойство стекла как вещества, с параметрами газа, структуры стекла в зависимости от его состава и геометрического параметра микросферы как стеклоизделия.

Определен коэффициент сравнения стекол кварцевого K_{H, SiO_2} и любого другого состава $K_{H, glass}$ по проницаемости $K = 4Y^{-1}$. Фактором связности структуры Y устранена «обезличенность» разных видов стекол и учтены все возможные компоненты. В этом состоит преимущество коэффициента сравнения стекол, однако он не позволяет прогнозировать изменение коэффициента K_H в зависимости от температуры стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйтель В. Физическая химия силикатов / пер. с англ. А. А. Леонтьевой, И. А. Островского, Я. М. Коца [и др.]; под ред. Н. Н. Курцевой, А. А. Майера и К. М. Феодотьева. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 1056 с.
2. 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.
3. Леко В. К., Мазурин О. В. Свойства кварцевого стекла. – Л.: Наука, 1985. – 166 с.
4. Мазурин О. В. Стеклование. – Л.: Наука, 1986. – 158 с.
5. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. – М.: Химия, 1980. – 282 с.
6. Интерференционный метод контроля газа в мишенях для ЛТС / А. В. Веселов, А. В. Дудин, Г. В. Комлева [и др.] // Квантовая электроника. – 1981. – Т. 8, № 5. – С. 1111–1114.
7. Шамкалович В. И., Ермоленко Н. Н. О связи диаграммы состояния с вязкостью и формовочными свойствами расплавов // Стекло, ситаллы и силикатные материалы. – Минск, 1974. – Вып. 3. – С. 12–24.
8. Shelby J. E. Helium migration in alkali germanate glass // J. Applied Physics. – 1979. – Vol. 50, № 1. – P. 276–279.

9. Permeation of helium and hydrogen from glass microsphere laser targets / P. T. Tsugawa, J. Moem, P. E. Roberts [et al.] // *J. Applied Physics*. – 1976. – Vol. 47, № 5. – P. 1987–1993.
10. Айлер Р. Химия кремнезема: в 2 ч. / пер. с англ.; под ред. В. П. Прянишникова. – М.: Мир, 1982. – Ч. 1. – 416 с.
11. Аппен А. А. Химия стекла. – М.: Химия, 1970. – 352 с.
12. Матвеев М. А., Матвеев Г. М., Френкель Б. Н. Расчеты по химии и технологии стекла: справочное пособие. – М.: Стройиздат, 1972. – 240 с.
13. Ермоленко Н. Н. Химическое строение и некоторые свойства оксидных стекол // Стеклообразное состояние: Тр. VIII Всесоюз. совещ. (Ленинград, 28–31 октября 1986 г.) / отв. ред. Е. А. Порай-Кошиц. – Л.: Наука, 1988. – С. 132–139.
14. Шульц М. М., Мазурин О. В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. – Л.: Наука, 1988. – 198 с.
15. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. – Новосибирск: Наука, 1986. – 238 с.
16. Turnbull D., Cohen M. H. Free-volume model of the amorphous phase: glass transition // *J. Chemical Physics*. – 1961. – Vol. 34, № 1. – P. 120–125.
17. Мелконян Р. Г., Калыгин В. Г. Разработка технологических процессов уплотнения стекольной шихты // *Техника и технология силикатов*. – 2004. – Т. 11, № 1–2. – С. 35–40.
18. Шарагов В. А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами / под ред. Е. В. Соболева. – Кишинев: Штиинца, 1988. – 132 с.
19. Сена Л. А. Единицы физических величин и их размерности. – М.: Наука, 1988. – 432 с.
20. Медведев Е. Ф. Водородная проницаемость силикатных и боросиликатных стекол: основы феноменологии, золь-гель синтез и анализ компонентов шихт. – Саров: ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. – 364 с.

REFERENCES

1. Eytel' V. *Fizicheskaya khimiya silikatov* [Physical chemistry of silicates]. Moscow: Izd-vo inostrannoy literatury, 1962, 1056 p (in Russian).
2. Shelbi Dzh. E. *Struktura, svoystva i tekhnologiya stekla* [Structure, properties and technology of glass]. Moscow: Mir, 2006, 288 p (in Russian).
3. Leko V. K., Mazurin O. V. *Svoystva kvartsevogo stekla* [The properties of quartz glass]. Leningrad: Nauka, 1985, 166 p (in Russian).
4. Mazurin O. V. *Steklovanie* [Vitrification]. Leningrad: Nauka, 1986, 158 p (in Russian).
5. Nikolaev N. I. *Diffuziya v membranakh* [Diffusion membranes]. Moscow: Khimiya, 1980, 282 p (in Russian).
6. Veselov A. V., Dudin A. V., Komleva G. V., et al. The interference method for monitoring gas in the targets for laser fusion. *Kvantovaya elektronika*, 1981, vol. 8, no. 5, pp. 1111–1114 (in Russian).
7. Shamkalovich V. I., Ermolenko N. N. About the connection state diagram with viscosity and molding properties of melts. *Steklo, sitaly i silikatnye materialy*. Minsk, 1974, is. 3, pp. 12–24 (in Russian).
8. Shelby J. E. Helium migration in alkali germanate glass. *J. Applied Physics*, 1979, vol. 50, no. 1, pp. 276–279.
9. Tsugawa P. T., Moem J., Roberts P. E., et al. Permeation of helium and hydrogen from glass microsphere laser targets. *J. Applied Physics*, 1976, vol. 47, no. 5, pp. 1987–1993.
10. Ayler R. *Khimiya kremnezema* [Chemistry of silica]. Moscow: Mir, 1982, p. 1, 416 p (in Russian).
11. Appen A. A. *Khimiya stekla* [Chemistry of glass]. Moscow: Khimiya, 1970, 352 p (in Russian).
12. Matveev M. A., Matveev G. M., Frenkel' B. N. *Raschety po khimii i tekhnologii stekla* [Calculations in chemistry and technology of glass]. Moscow: Stroyizdat, 1972, 240 p (in Russian).
13. Ermolenko N. N. Chemical structure and some properties of oxide glasses. *Stekloobraznoe sostoyanie*. Tr. VIII Vsesoyuz. soveshch. Leningrad, Nauka, 1988, pp. 132–139 (in Russian).
14. Shul'ts M. M., Mazurin O. V. *Sovremennye predstavleniya o stroenii stekol i ikh svoystvakh* [Modern ideas about the structure of glasses and their properties]. Leningrad: Nauka, 1988, 198 p (in Russian).
15. Bartenev G. M., Sanditov D. S. *Relaksatsionnye protsessy v stekloobraznykh sistemakh* [Relaxation processes in glassy systems]. Novosibirsk: Nauka, 1986, 238 p (in Russian).
16. Turnbull D., Cohen M. H. Free-volume model of the amorphous phase: glass transition. *J. Chemical Physics*, 1961, vol. 34, no. 1, pp. 120–125.

17. Melkonyan R. G., Kalygin V. G. Development of technological processes of sealing the glass batch. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2004, vol. 11, no. 1–2, pp. 35–40 (in Russian).
18. Sharagov V. A. *Khimicheskoe vzaimodeystvie poverkhnosti stekla s gazami* [The chemical interaction of the glass surface with gases]. Kishinev: Shtiintsa, 1988, 132 p (in Russian).
19. Sena L. A. *Edinitsy fizicheskikh velichin i ikh razmernosti* [Units of physical quantities and their dimensions]. Moscow: Nauka, 1988, 432 p (in Russian).
20. Medvedev E. F. *Vodorodnaya pronitsaemost' silikatnykh i borosilikatnykh stekol: osnovy fenomenologii, zol'-gel' sintez i analiz komponentov shikht* [Hydrogen permeability of silicate and borosilicate glasses: the foundations of phenomenology, sol-gel synthesis and analysis of the components of the charge]. Sarov: FGUP RFYaTs-VNIIEF, 2009, 364 p (in Russian).

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТОВ И ХРОМИТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. Н. Корогодская, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина

Ключевые слова: алюминаты щелочноземельных элементов, хромиты щелочноземельных элементов, гидратация, продукты твердения, комплекс физико-химических методов анализа, гидроксиды алюминия и хрома

Key words: alkaline earths aluminates, alkaline earths chromites, hydration, hardening products, complex physical and chemical methods of analysis, aluminum and chromium hydroxides

Изучению процессов гидратации специальных вяжущих материалов уделяется особое внимание в связи с актуальностью проблемы обоснования механизмов набора прочности и формирования комплекса эксплуатационных характеристик.

В лаборатории специальных вяжущих веществ и композиционных материалов кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ «ХПИ» разработаны специальные вяжущие материалы на основе алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов. Фазовый состав алюмохромитных цементов представлен композициями, включающими гидравлически активный алюминат щелочноземельного элемента и гидравлически инертный хромит щелочноземельного элемента. В процессе обжига исходных сырьевых смесей за счет твердофазных реакций образуются смешанные кристаллы алюмината и хромита щелочноземельного элемента, а также ограниченные твердые растворы замещения вследствие структурного подобия синтезируемых фаз. В результате появляются кристаллы с химическими и структурными дефектами, и гидравлическая активность системы в целом повышается по сравнению с гидравлической активностью алюминатной фазы [1–5].

С привлечением комплекса физико-химических методов анализа проведены исследования продуктов гидратации алюмохромитных цементов. Были изготовлены образцы, которые твердели в гидравлических (кальциевый алюмохромитный цемент), воздушно-влажных (стронциевый алюмохромитный цемент) и воздушных (бариевый алюмохромитный цемент) условиях в течение 28 сут. Продукты твердения изучали с помощью рентгенофазового, дифференциально-термического, спектроскопического и петрографического методов анализа [6–8].

Штрихрентгенограммы гидратированных алюмохромитных цементов представлены на рис. 1–3. На всех рентгенограммах отмечается перекрывание пиков основных фаз, вследствие чего соотношение интенсивностей изменяется. Обнаружены незначительные пики, характерные для непрогидратированных алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов.

На рентгенограмме гидратированного кальциевого алюмохромитного цемента (см. рис. 1) присутствуют пики, характерные для гидроалюмината кальция $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,840, 0,559, 0,361$ нм), $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($d = 0,488, 0,438, 0,248, 0,229, 0,208, 0,181, 0,166, 0,144, 0,137$ нм), а также вторичных карбонатов кальция, образующихся при насыщении геля $\text{Ca}(\text{OH})_2$ углекислотой воздуха, состава $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,519, 0,288, 0,277, 0,263, 0,256, 0,248, 0,229, 0,219, 0,208$ нм) и $\text{CaCO}_3 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,457, 0,305, 0,213, 0,153, 0,147, 0,131$ нм). Отмечаются пики, соответствующие AFm-фазе состава $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ ($d = 0,779, 0,385, 0,346, 0,263, 0,243$ нм). Данное соединение является слоистым, а наличие в