

Химия в строительстве

Содержание

■ Модуль 2. Неорганические строительные материалы

Стекло

Вопросы:

1. Стекло.
2. Силикатное стекло.
3. Ситаллы.



1. Стекло.

1. Физико-химические особенности стеклообразного состояния



Аморфное состояние твердых тел отличается от кристаллического неполной упорядоченностью структуры – отсутствием в ней дальнего порядка. Внутри аморфного выделяют **стеклообразное** состояние, которое относят к твердым аморфным материалам, получаемым путем глубокого переохлаждения жидкостей. Соответствующие материалы называются **стеклами**.

Стекла обладают всеми характерными свойствами аморфных тел, в том числе термодинамической метастабильностью, изотропией свойств и **отсутствием определенной точки плавления**. По своей **структуре** они ближе **к жидкостям**, чем нестеклообразные аморфные вещества. Несмотря на свой неравновесный характер, при обычных условиях стекла могут существовать значительное время (**сотни и тысячи лет**), не переходя в кристаллическое состояние. Такой переход (расстекловывание) можно значительно ускорить, нагрев стекло до размягчения, но не превышая температуру плавления кристаллического вещества.

Физико-химические особенности стеклообразного состояния



- Интервал температур, в котором происходит постепенный переход из жидкого состояния в стеклообразное, обычно имеет протяженность 180–250°C, у высококремнеземистых стекол до 600 °С.
- Нижняя и верхняя границы называются соответственно температурами стеклования и текучести. Обе они зависят от состава стекла и скорости охлаждения, но в любом случае остаются всегда существенно ниже температуры плавления кристаллического вещества.
- Температура стеклования называется также температурой отжига. При нагревании стекла до этой температуры в нем быстро исчезают внутренние напряжения. Этой температуре соответствует также слабый экзотермический эффект при равномерном нагревании стекла.
- Температура текучести, называемая также температурой размягчения, соответствует температуре, при которой стекло в процессе нагревания уже начинает течь под собственной тяжестью, но в отсутствие нагрузки еще сохраняет неизменную форму. В качестве примеров – температуры стеклования и текучести трех стекол: кварцевое стекло – соответственно 1050 и 1580 °С, оконное натрий-кальций-силикатное стекло – 553 и 735 °С, свинцово-силикатный хрусталь – 435 и 625 °С.

Особенности стеклообразного состояния

- Легче всего образуют **стекла** вещества с ковалентной кристаллической решеткой, так как она не может сформироваться в жидкости быстро из-за высокой энергии активации процесса образования ковалентной связи.
- Среди неорганических веществ наибольшую склонность к стеклообразованию проявляют оксиды с ковалентной решеткой (SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2), соли на основе этих и некоторых других (P_2O_5 , Al_2O_3) оксидов, некоторые галогениды (BeF_2) и халькогениды (As_2S_5) и соединения с их участием.
- Структурные различия между стеклообразным и кристаллическим состояниями вещества с ковалентной решеткой демонстрирует рисунок, где показано строение (плоская проекция) кристаллического (а) и стеклообразного (б) кремнезема.
- В стеклообразном кремнеземе относительно небольшое изменение части валентных углов между связями Si–O–Si приводит к заметному искажению последовательности соединения кремнекислородных тетраэдров. Вместо правильных шестиугольных "окон" в слое получается набор несимметричных окон с количеством атомов кремния в них от 4 до 8.

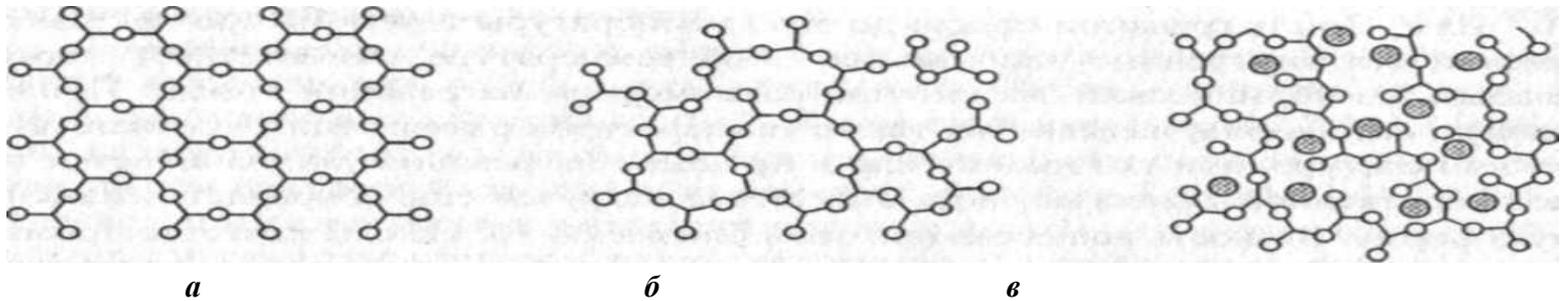


Рисунок. Различия в структуре кристаллического кремнезема (а) стеклообразного кремнезема, (б) щелочно-силикатного стекла (в) точки ветвления - атомы кремния; белые шары - кислорода, серые - натрия

Стеклообразное состояние



На рисунке (в) схематично показана структура стеклообразного силиката, включающая модифицирующие катионы, например, Na^+ , чей заряд компенсирует отрицательный заряд немостиковых атомов кислорода. Тем не менее, большинство современных исследователей считают, что стекло имеет микрогетерогенную структуру и в нем имеются небольшие зоны (кристаллиты), характеризующиеся правильным взаимным расположением структурных элементов (например, тетраэдров). Размер кристаллитов составляет 2–4 элементарные ячейки и на них приходится 10–15% всего объема стекла.

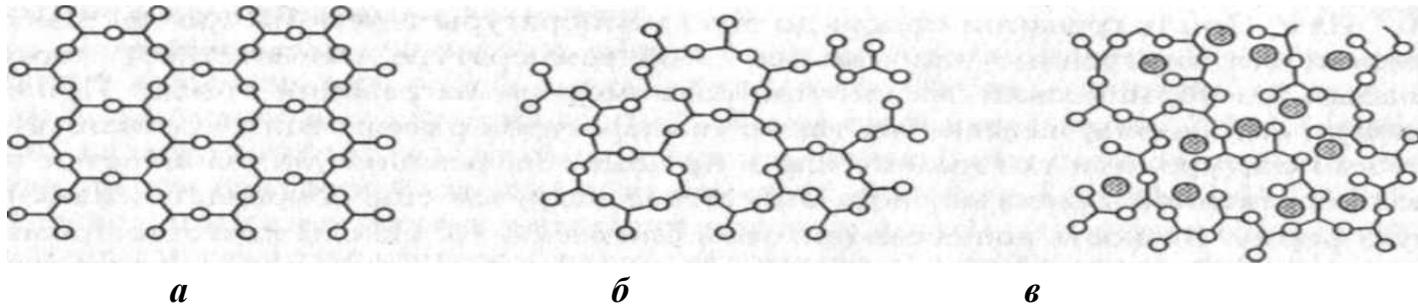


Рисунок. Различия в структуре кристаллического кремнезема (а) стеклообразного кремнезема, (б) щелочно-силикатного стекла (в) точки ветвления - атомы кремния; белые шары - кислорода, серые - натрия

Кварцевое стекло

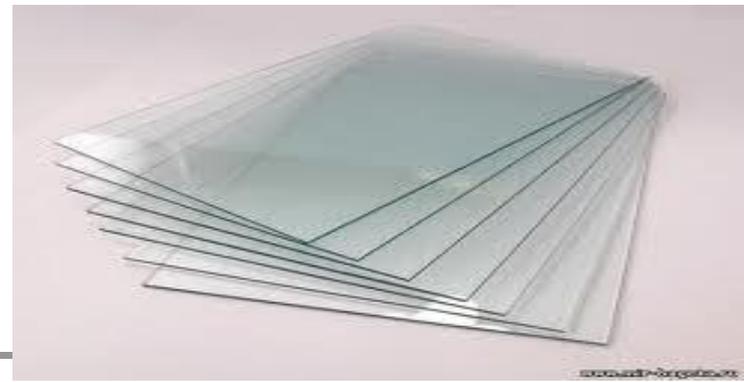


- При получении кварцевого стекла из тетраэтоксисилана (или тетраэтилсиликата – соединения атома кремния с четырьмя остатками этилового спирта), желатинизацию вызывают добавлением воды с прохождением реакции гидролиза:



Затем гель подвергают сушке и термообработке до температуры несколько ниже температуры текучести или даже ниже температуры стеклования, получая готовый стеклообразный материал. Главным достоинством метода золь-гель синтеза является осуществление процесса при относительно низкой температуре, что помимо экономии энергии позволяет получить более чистое и однородное стекло.

Силикатное стекло



- Стекла отличаются от кристаллических веществ многими ценными свойствами, например, изотропностью физико-механических свойств, прозрачностью в оптической области спектра, легкой обрабатываемостью в размягченном состоянии. Эти и другие особенности стекол определяют их разнообразное применение в строительстве, промышленности и хозяйстве.
- Состав «нормального» натрий-кальций-силикатного стекла выражается формулой:



-
- По характеру полимеризации такое стекло относится к каркасным силикатам. Довольно близко к этому составу подходит обычное оконное стекло.
- Основными компонентами сырьевой смеси (шихты) для производства стекла являются сода, известняк и кварцевый песок. Суммарный процесс образования «нормального» стекла может быть выражен уравнением:
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2 \uparrow.$$

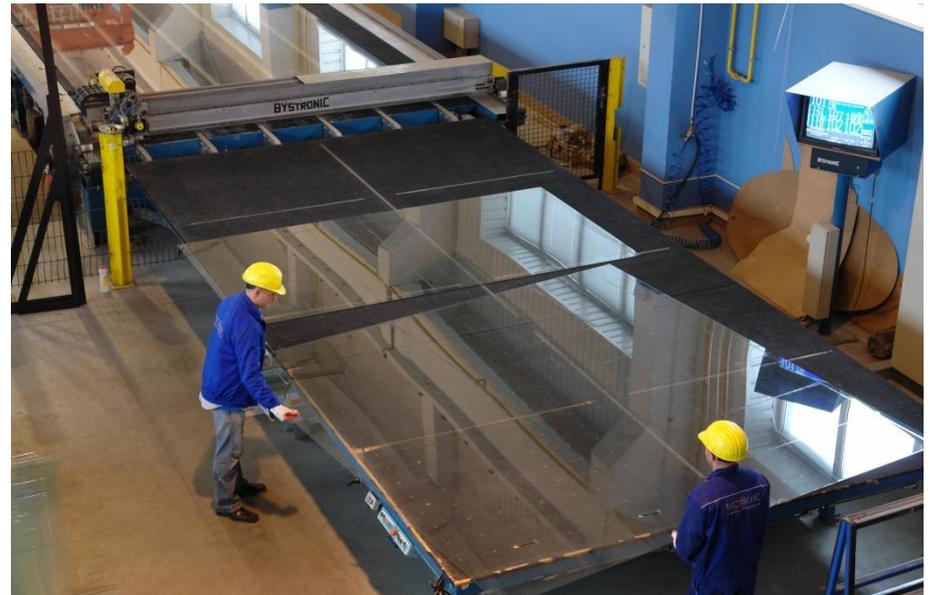
Процесс стекловарения



- Кроме основных ингредиентов для целенаправленного формирования свойств стекла в шихту вносят различные добавки в виде оксидов, солей и минералов.
- Процесс стекловарения проводят в печах непрерывного действия – электрических или газопламенных. Его условно разделяют на несколько стадий: силикатообразование, стеклообразование, осветление, гомогенизация и охлаждение.
- На стадии силикатообразования (800–1100 °С) вследствие плавления соды и частей смесей появляется жидкая фаза и проходят основные химические реакции между компонентами сырьевой смеси, в частности, показанная выше реакция. К концу этой стадии в шихте не остается исходных веществ (песка, соды, мела и т.д.), а продукт представляет собой плотную спекшуюся массу.
- На стадии стеклообразования (1200–1250 °С) происходит взаимное растворение силикатов и образуется относительно однородная стекломасса, насыщенная, однако, газовыми пузырьками (CO_2 , SO_2 , O_2 и др.).

Процесс стекловарения

- На стадии осветления (1400–1600 °С, длительность – нескольких суток) стекломасса освобождается от видимых газовых включений. Затем температуру несколько снижают и проводят стадию гомогенизации, где происходит полное усреднение расплава по составу с помощью механического перемешивания стекломассы мешалками из огнеупорных материалов. На стадии охлаждения температуру равномерно снижают на 300–500 °С до достижения величины вязкости стекломассы, оптимальной для процесса формования.
- Формование стеклоизделий осуществляют на специальных стеклоформирующих машинах с использованием различных методов: проката (толстое листовое стекло), вытягивания (оконное листовое стекло, трубы, стекловолокно), прессования (стеклянная тара, посуда), выдувания (узкогорлая тара, сортовая посуда) и др.

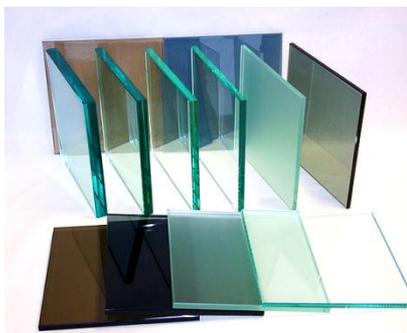




- Для получения стекол с особыми свойствами в состав шихты вводят различные неорганические добавки. По завершении процесса стекловарения эти добавки превращаются в различные оксиды, полностью растворенные в стекле и химически вошедшие в его структуру.
- В зависимости от своей химической роли в стекле эти оксиды делят на две группы – стеклообразующие и модифицирующие.
- Оксиды бора, алюминия и цинка повышают химическую стойкость стекла.
- Оксиды алюминия и магния – прочность и термостойкость.
- Оксиды фосфора, свинца, бария и цинка снижают температуру размягчения стекла, оксиды свинца и бария, кроме того, повышают его коэффициент преломления (например, при образовании хрусталя).
- Многие оксиды придают стеклу окраску, например зеленую (Cr_2O_3 , $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$), желтую (CrO_3), желто-коричневую (Fe_2O_3), синюю (CoO), фиолетовую (Mn_2O_3), розовую ($\text{CoO} + \text{B}_2\text{O}_3$) и др.

Цветные стекла умели делать давно





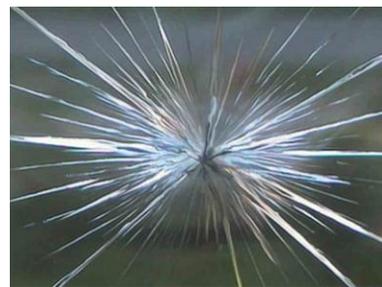
Химический состав (% масс.) некоторых промышленно выпускаемых стекол приведен таблице

Вид стекла	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Другие
Кварцевое	99,5							
Листовое	72	13	0,2	10	3	-	1	
Тарное	72	15	-	6	4	-	2,5	0,2 FeO+Fe ₂ O ₃
Хрусталь	57,5		15,5			10	0,5	24 - PbO
Термо- и хим. стойкое	80,5	4				13	0,2	
Термостойкое	57	1		5,5	12	4	20,5	
Электроламповое	72,6	16,6		5	3,6		2,2	
Армирующее стекловолокно	65				10		25	

Свойства стекол

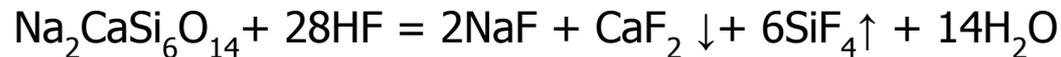


- Физические и физико-механические свойства силикатных стекол - разнообразны.
- **Плотность** колеблется от 2,2 (кварцевое стекло) до 8,0 (свинцово-силикатное стекло).
- Стекла представляют собой достаточно **прочные** (модуль упругости 44–87 ГПа), но **хрупкие** материалы, весьма чувствительные к механическим воздействиям, особенно ударным. Наибольшая прочность характерна для малощелочных алюмосиликатных стекол, наименьшая – для боро- и свинцовосиликатных стекол с высоким содержанием B_2O_3 и PbO .
- Важнейшим оптическим свойством стекла является его **прозрачность**. Обычное неокрашенное листовое стекло толщиной 6 мм пропускает около 80% солнечного света в ближнем ультрафиолетовом (длины волн 270–380 нм), видимом (380–800 нм) и ближнем инфракрасном (800–2600 нм) диапазонах спектра.



Химические свойства стекол

- Большинство технических силикатных стекол характеризуются **высокой стойкостью** к действию влажной атмосферы, воды и кислот (кроме HF и H₃PO₄). Наиболее сильное химическое разрушение стекла происходит под действием **фтороводородной кислоты** уже при комнатной температуре. Если количество **HF** небольшое, идет так называемое матовое травление стекла по реакции:



- При избытке **HF** происходит прозрачное травление, без выделения газа и образования нерастворимого фторида кальция:



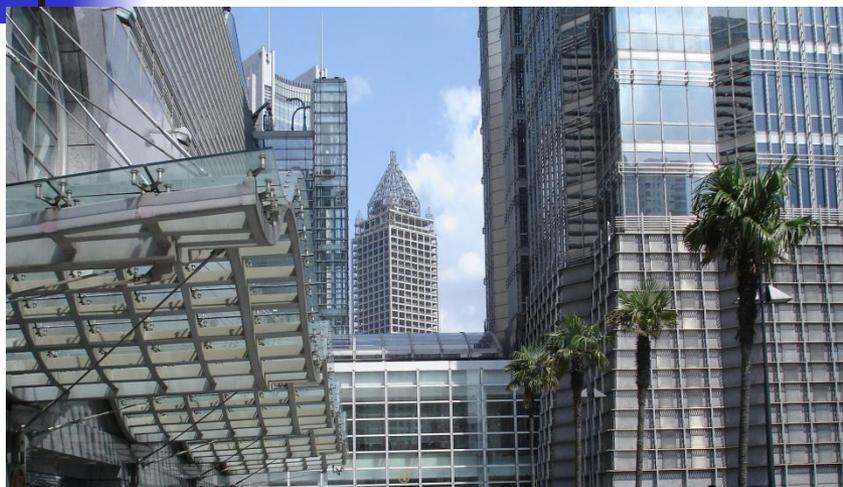
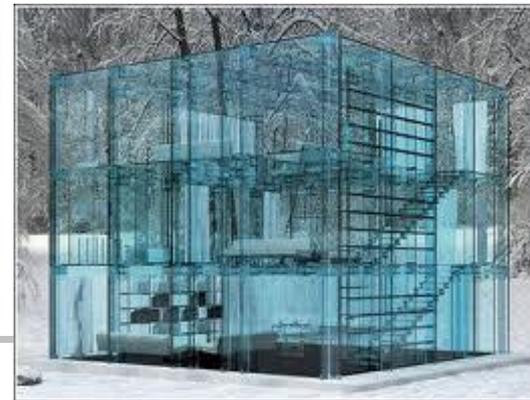
Химические свойства стекол



- Водные растворы щелочей также довольно быстро разрушают стекло, особенно при нагревании. В основе механизма щелочной коррозии стекла лежит ускоренное извлечение (выщелачивание) из него диоксида кремния, в результате чего структура стекла разрушается:
- $3\text{Na}_2\text{CaSi}_6\text{O}_{14} + 26\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O} = 16\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow$
- В виде тонкого порошка стекло уже при обычных условиях медленно реагирует с водой. При этом из структуры стекла выщелачивается оксид натрия, переходя в раствор в виде гидроксида, а в остающемся твердом каркасе стекла место катионов натрия замещают атомы водорода в составе силанольных групп:
 - $\equiv\text{SiONa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiOH} + \text{NaOH}$
- Таким образом, в случае полного завершения реакции получается в твердом остатке каркасный гидросиликат кальция.



Стекло в строительстве



Композиционные материалы на основе стеклопластика



Дымовые трубы из композиционных материалов на основе стеклопластика



Образцы намоточных стеклопластиков и профильных изделий

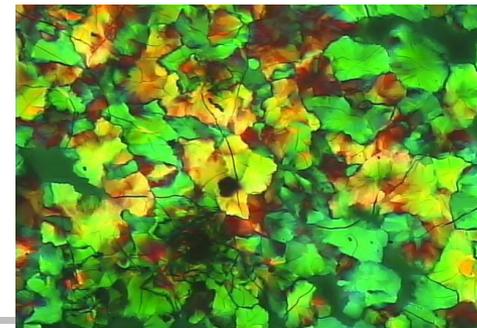
Стеклообразный теплоизоляционный материал пеностекло



Получают **пеностекло**, добавляя в шихту тонкоизмельченный стеклянный бой и специальные порообразователи, выделяющие при варке стекла газ и вспучивающие стекломассу (мелкодисперсный углерод, карбид кремния SiC, мел CaCO₃, пиролюзит MnO₂ и др.). Вспенивают стекло, как правило, при 700–900 °С с получением пеноматериала с объемной массой 0,15–0,5 г/см³. По сравнению с другими неорганическими и органическими утеплителями (пеногипс, пенобетон, пенополистирол) пеностекло обладает уникальным сочетанием высоких значений водо-, термо- и морозостойкости. Оно сохраняет свои свойства даже при температуре кипения жидкого воздуха (–192 °С) и, с другой стороны, может использоваться для теплоизоляции горячих металлических поверхностей вплоть до температур порядка 400 °С.



Ситаллы



- Продукты **направленной кристаллизации** различных стекол при их термической обработке называются **ситаллами** (или **стеклокерамикой**), они также весьма широко применяются в различных отраслях промышленности и строительства.
- **Ситаллы** состоят из одной или нескольких кристаллических фаз, равномерно распределенных в стеклообразной матрице в виде микрокристаллов с размерами до 200 мкм. Таким образом, **ситаллы** представляют собой частично закристаллизованные стекла с объемной концентрацией кристаллических фаз от 20 до 95% (в обычном силикатном стекле объемная концентрация кристаллитов составляет около 15%).
- Как правило, **ситаллы** получают путем более или менее длительной термообработки отформованных стеклянных изделий, в состав которых предварительно введен катализатор (инициатор) кристаллизации. В качестве последнего обычно используют оксиды титана, хрома, никеля, железа, некоторые фториды или сульфиды, а также металлы платиновой группы.
- Изменяя состав стекла, тип катализатора и режим термообработки, получают **ситаллы** с различными кристаллическими фазами и заданными свойствами.



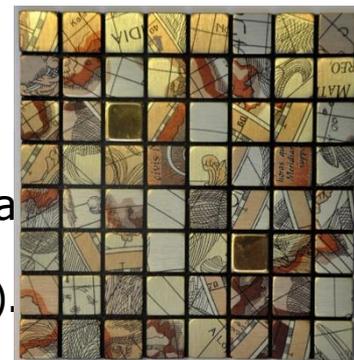
Свойства ситаллов

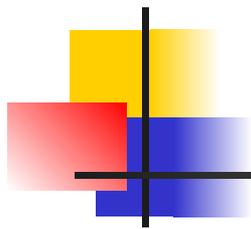


- Ситаллы обладают весьма ценными физико-механическими и химическими свойствами. От кристаллических веществ того же состава они отличаются **пониженной хрупкостью** и **повышенной прочностью**, в особенности – на изгиб, а от стекол – **повышенной твердостью, износостойкостью, химической и термической устойчивостью**. Максимальная рабочая температура ситаллов может превышать 1300 °С.
- Ситаллы характеризуются исключительной прочностью и термостойкостью и применяются в ракетно- и авиастроении.
- Ситаллы пироксенового состава (система $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), основной кристаллической фазой является минерал диопсид – $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ из группы пироксенов) обладают высокой износостойкостью и химической стойкостью и применяются в машиностроении и химической промышленности.
- Ситаллы апатито-волластонитового состава (система $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$) обладают повышенной механической прочностью и биологической совместимостью с тканями организма, используются в медицине для зубного и костного протезирования.

Использование в строительстве и технология ситаллов

- В строительстве широко используется группа относительно недорогих ситаллов, получаемых с использованием **металлургических шлаков (шлакоситаллы), зол** – отходов ТЭЦ (**золоситаллы**) или же различных горных пород, таких, как **базальты, габбро, нефелины, тремолитовые сланцы, лессовые суглинки (петроситаллы)**. Большинство их по химическому составу относится к силикатам или алюмосиликатам кальция и магния, с возможным участием оксидов натрия и железа. Их отличают высокая **прочность и твердость, повышенная истираемость и стойкость к химическим и термическим воздействиям**.
- **Технология** производства ситаллов включает **стадии варки** стекла, формовки изделий и специальной **термической обработки**. Первые две стадии проводят обычными методами, применяемыми также для получения стекла, третья стадия является весьма специфической и, как правило, осуществляется в два этапа. Температура первого этапа близка к температуре размягчения стекла и обеспечивает максимальную скорость зарождения в нем центров кристаллизации. На второй стадии изделия отжигают при несколько более высокой температуре (но ниже температуры плавления кристаллической фазы).





**Лекция окончена.
Спасибо за внимание.**