

ПЛОТНОСТЬ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--NaAlSiO}_4$

В.Е. Еремяшев, Т.П. Салова

Рассмотрены основные факторы, оказывающие влияние на плотность в системе $\text{SiO}_2\text{--NaAlSiO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Установлено, что при расчете плотности водосодержащих необходимо учитывать не только общую концентрацию воды, но и ее распределение между молекулярной и гидроксильной формами.

Одним из основных вопросов, связанных с изучением физико-химических свойств алюмосиликатных систем, является обсуждение факторов, влияющих на их плотность. Изменение этого параметра для расплавов и стекол разного состава варьируется в широких пределах, что является следствием разного вклада компонентов и структурных различий [1]. Значительное изменение структуры расплавов при изменении температуры является причиной ее влияния на плотность расплавов. При охлаждении расплавов в зависимости от ее скорости, наблюдается преобладание или процессов кристаллизации, или стеклообразования. Это также оказывает значительное влияние на плотность. Ее значение для закалочных стекол всегда ниже плотности их кристаллических аналогов, что можно проследить на примере системы $\text{SiO}_2\text{--NaAlSiO}_4$ [2, 3]. В этой системе исключение составляет только стекло состава SiO_2 , что обусловлено существованием нескольких кристаллических модификаций SiO_2 , значительно отличающихся по структуре и плотности. Но если, исходя из структурной аналогии, выбрать для сопоставления тридимит, то можно показать, что и в этом случае прослеживается выявленная закономерность. Разность значений плотности алюмосиликатных стекол и их кристаллических аналогов зависит от их состава, в первую очередь от содержания алюминия. В стеклах системы $\text{SiO}_2\text{--NaAlSiO}_4$, полученных быстрой закалкой расплава, при увеличении содержания алюминия наблюдается значительный рост этой разности. Монотонность возрастания этой зависимости нарушается при значениях $\text{Al/Si} = 0,5$, что соответствует стеклу состава $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$.

При исследовании взаимодействия алюмосиликатных расплавов и стекол с водой установлено, что процесс гидратации приводит к значительному уменьшению плотности стекол (рис. 1). Так для системы $\text{SiO}_2\text{--NaAlSiO}_4$ установлено, что наиболее значительное уменьшение плотности наблюдается для стекол с более высоким содержанием алюминия.

Это соответствует переходу от стекла состава SiO_2 к стеклу состава NaAlSiO_4 и обусловлено увеличением общей растворимости воды. Для стекол, гидратированных при температуре 1200°C и давлении 2 кбар, растворимость воды возрастает от 3.6 мас.% для стекла состава SiO_2 до 7.2 мас.% для стекла состава NaAlSiO_4 . Данная закономерность прослеживается и для стекол одного состава, гидратированного при разных условиях, что подтверждается нашими данными, полученными для высокополимеризованного стекла, состав которого соответствует точки эвтектики разреза $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--NaAlSiO}_4$ и данным, представленными в работе [4] для стекол альбитового состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (рис. 2–4). Содержание воды в этих стеклах задавалось внешним давлением, что определило разный наклон тренда, проведенного для точек, соответствующих насыщению при давлении 1 кбар и 4 кбар (рис. 3, 4).

При исследовании поведения воды в природных алюмосиликатных стеклах и расплавах в [5] было показано, что плотность водосодержащих стекол может быть рассчитана по формуле:

$$\rho = \rho_0 - k \cdot c, \quad (1)$$

где ρ_0 – плотность безводного стекла, c – концентрация воды в стекле, k – эмпирический коэффициент.

Значение ρ_0 и k зависит от химического состава стекол, что указывает на необходимость проведения их определения для каждого состава. Точность определения плотности лежит в пределах 1–4 % и различна для стекол разного состава. Учитывая то, что в работе [5] исследовались стекла только четырех различных составов, и приведенная закономерность выполнялась только для трех при относительно низком содержании воды (< 3 мас. %), линейный характер зависимости плотности от содержания воды и значения коэффициента k для стекол других составов требуют дополнительного уточнения.

Поведение воды в алюмосиликатных расплавах и стеклах связано с образованием двух ее форм: гидроксильной и молекулярной, соотношение концентраций которых является функцией температуры и состава расплава (стекла). В рамках данного исследования был исследован характер изменения плотности закалочных стекол при гидратации с учетом распределения воды между ее формами. Плотность любой многокомпонентной системы, в том числе и алюмосиликатных стекол, может быть представлена как отношение суммы молекулярных масс (M_i) к сумме молекулярных объемов компонентов (V_i):

$$\rho = \sum M_i / \sum V_i. \quad (2)$$

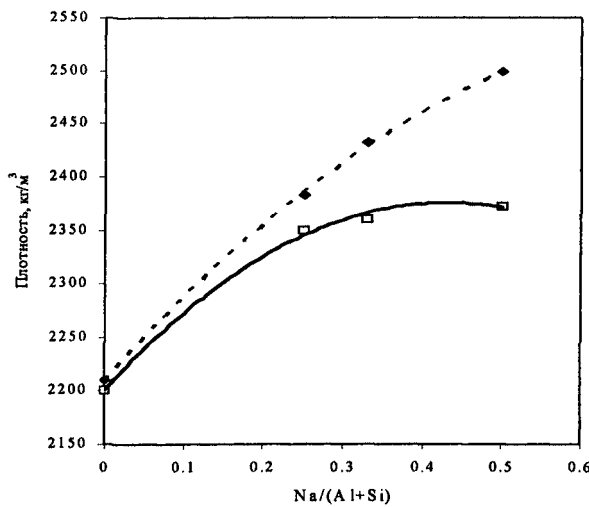


Рис. 1. Плотность безводных (♦) и водонасыщенных (□) стекол системы $\text{SiO}_2\text{-NaAlSiO}_4$ [2, 3]

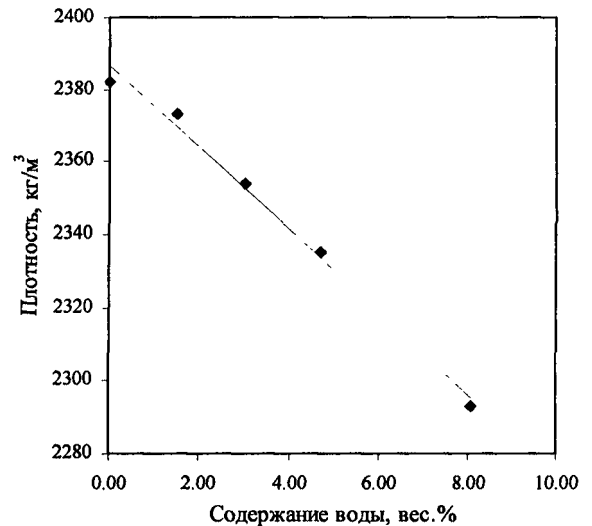


Рис. 2. Зависимость плотности водонасыщенных стекол состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

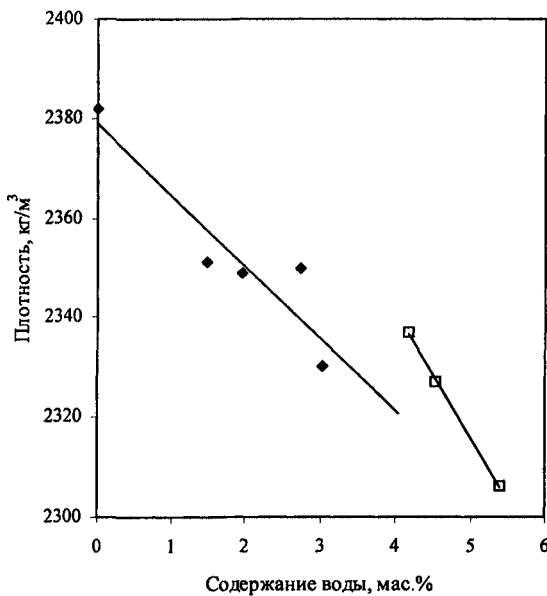


Рис. 3. Плотность водонасыщенных стекол

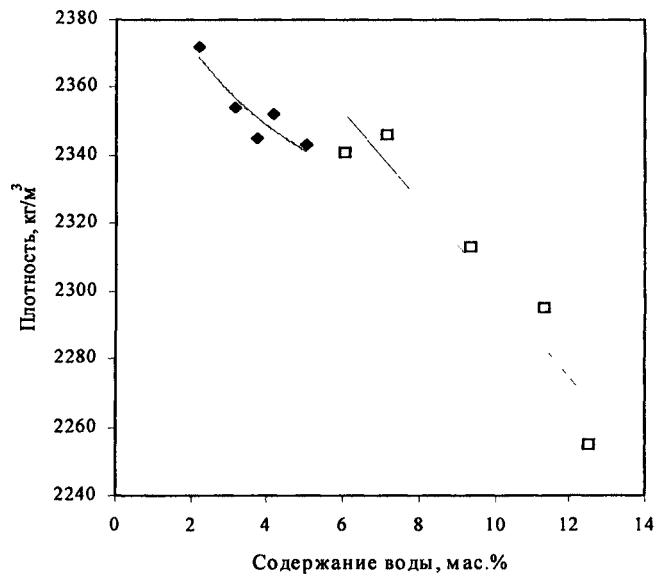


Рис.4. Плотность водонасыщенного высокополимеризованного стекла, состав которого соответствует точки эвтектики разреза $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSiO}_4$, гидратированного при давлениях 1 кбар (♦) и 4 кбар (□)

Учитывая то, что вода в молекулярной форме и гидроксильные группы характеризуются разными молекулярными объемами, плотность водосодержащих стекол должна рассчитываться согласно выражению:

$$\rho = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot N_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{ст}} \cdot N_{\text{ст}}}{V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot N_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{OH}} \cdot N_{\text{OH}} + V_{\text{ст}} \cdot N_{\text{ст}}}, \quad (3)$$

где M — молекулярная масса, V — молекулярный объем, N - мольная доля компонента.

Средний молекулярный объем стекла может быть определен по плотности исходного безводного стекла. Этот подход основан на предположении, при гидратации значительная часть стекла сохраняет структурные особенности, характерные для безводного стекла. Значения молекулярных объемов для воды в молекулярной форме и гидроксильных групп могут быть получены с помощью этого уравнения по значению плотности стекла одного состава с разным содержанием воды и изученным ее распределением между формами.

Используя данные [4] по плотности стекла состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ было определено, что молекулярный объем гидроксильной группы имеет значение $V_{\text{ОН}} = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^3$, а для молекулярной воды $V_{\text{H}_2\text{O}} = 15,5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^3$. В таблице показано соответствие экспериментальных и расчетных данных, полученных с указанными молекулярными объемами водных форм.

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений плотности водосодержащих стекол состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

| Содержание воды, мас.% | Плотность, кг/м ³ | |
|------------------------|------------------------------|--------------------|
| | Экспериментальные значения | Расчетные значения |
| 0,5 | 2379 | 2370 |
| 1,1 | 2392 | 2375 |
| 1,5 | 2373 | 2372 |
| 3,0 | 2354 | 2366 |
| 4,7 | 2335 | 2356 |
| 8,1 | 2293 | 2338 |

Данный метод расчета является полуэмпирическим, так как основан на подборе значений молекулярных объемов для воды в молекулярной форме и гидроксильных групп с учетом сходимости расчетных и экспериментальных данных. В качестве независимого метода оценки значений молекулярных объемов может быть применен метод, основанный на сопоставлении молекулярных объемов катионов (Me) и их гидроксидов (MeOH) [6]. Молекулярный объем гидроксидов уменьшается с уменьшением объема катиона и для водорода должен достигать наименьшего значения $10 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^3$. Это значение соответствует подобранной нами величине и совпадает со значением, определенным из волюмометрических измерений водно-силикатных расплавов.

Таким образом, плотность водосодержащих алюмосиликатных стекол определяется не только концентрацией воды, но и ее распределением между молекулярной и гидроксильной формами. Этот подход позволяет обосновать не только уменьшение плотности при их насыщении водой, но и различие в поведении плотности маловодных и высоководных алюмосиликатных стекол.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 07-05-96008) и Минобразования (проект 01.8.08).

Литература

1. Doweidar, H. Density-structure correlations in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses / H. Doweidar // Journal of Non-Crystalline Solids. - 1998. - V. 240. - P. 55-65.
2. Taylor, M. The structure of mineral glasses-I. The feldspar glasses $\text{NaAlSi}_3\text{C}>8$, KAlSi_3O_8 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ / M. Taylor, G.E. Brown // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1979. - V. 43. - P. 61-75.
3. Matson, P.W. Raman spectra of some tectosilicates and glasses along the orthoclase-anortite and nepheline-anortite joins / P.W. Matson, S.K. Sharma, J.A. Philpotts // American Mineralogist. - 1986. - V. 71. - P. 694-704.
4. Silver, L. Water in albitic glasses. / L. Silver, E. Stolper // Journal of Petrology. - 1989. - V. 30. - P. 667-709.
5. Ohlhorst, S. Compositional dependence of molar absorptivities of near-infrared OH- and H_2O bands in rhyolitic to basaltic glasses / S. Ohlhorst, H. Behrens, F. Holtz // Chemical Geology. - 2001. - № 174. - P. 5-20.
6. Анфилогов, В.Н. Силикатные расплавы / В.Н. Анфилогов, В.Н. Быков, А.А. Осипов. - М.: Наука. - 2005. - 358 с.

Поступила в редакцию 29 февраля 2008 г.