

УДК 661.635.6+54-161.6

М. И. КУЗЬМЕНКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, С. В. ПЛЫШЕВСКИЙ
**ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛОВИДНЫХ
МЕТАФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Стекловидные покрытия на основе метафосфатов могут служить защитой металлов от агрессивного воздействия плавиковой кислоты и растворов ее солей. При разработке покрытий, как известно, главным является получение согласованного спая стекло — металл, а, следовательно, коэффициент термического расширения (КТР) фосфатных стекол должен иметь значение близкое к КТР металлической подложки.

В литературе имеется небольшое число публикаций [1—4] по определению КТР стекловидных метафосфатов, однако в указанных работах содержатся противоречивые сведения о величинах КТР и о влиянии на них условий получения.

В данной работе исследовано влияние катиона, а также условий получения расплава метафосфатов щелочноземельных металлов на ход дилатометрических кривых, величину КТР и характеристические температуры стекла: начала деформации ($t_{н.д.}$) и стеклования (t_g), значение которых важно при разработке стекловидных покрытий.

Метафосфатные стекла получали термической дегидратацией синтезированных по методике [5] однозамещенных ортофосфатов щелочноземельных металлов с последующим плавлением их в силитовой печи в платиновом тигле при 1000—1400°С.

Образцы стекол в виде штабиков сечением 4×4 и длиной 50 мм получали отливкой в чугунную форму.

Кривые термического расширения снимали на дифференциальном кварцевом dilatометре ДКВ-2, который обладает измерительной системой без внешнего трения и особо точным отсчетным устройством, позволяющим определять КТР с точностью $\pm 0,7 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ [6]. Скорость нагрева печи dilatометра составляла 2,5 град/мин.

На рис. 1 представлены дилатометрические кривые образцов стекловидных метафосфатов магния, кальция, стронция и бария, синтезированных при температурах, близких к температурам плавления, т. е. при 1200, 1000, 1100 и 1000°С соответственно. Как видно из рисунка, ход этих кривых существенно отличается друг от друга, причем величины t_g и $t_{н.д.}$ уменьшаются при переходе от метафосфата магния к метафосфату бария (таблица). Это объясняется природой катиона, оказывающего влияние на связь O—M—O, находящуюся в растянутом состоянии. Увеличение ионного радиуса катиона в ряду щелочноземельных металлов Mg, Ca, Sr, Ba вызывает возрастание КТР метафосфатных стекол при одновременном снижении значений t_g и $t_{н.д.}$ (рис. 1, таблица). Гораздо меньшее влияние на этот процесс оказывает общая для всех образцов сильная связь P—O—P, находящаяся в сжатом состоянии.

Кроме того, различие хода дилатометрических кривых, по-видимому, связано и с анионным составом исследуемых образцов. Как установлено

методами бумажной хроматографии и потенциометрического титрования, количество ценных фосфатов в образцах уменьшается при переходе от стекловидного $Mg(PO_3)_2$ к $Ba(PO_3)_2$ при одновременном росте кольцевых фосфатов.

Обращает на себя внимание различное поведение dilatометрических кривых метафосфатов в аномальной области, имеющее четкую взаимосвязь с силой поля катиона.

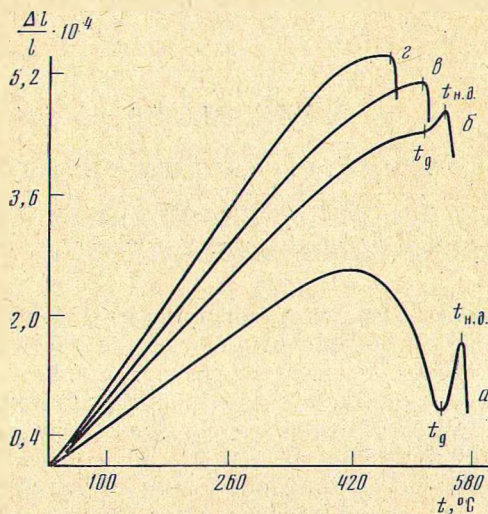


Рис. 1. Dilatометрические кривые расширения стекловидных метафосфатов
а — магния, б — кальция, в — стронция, г — бария

Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [7], в которой исследовано влияние ионного потенциала катиона на другие термические свойства (теплоемкость, теплопроводность, температуру плавления) стекловидных метафосфатов.

При разработке составов покрытий немаловажное значение имеет исследование влияния режимов получения стекол на изменение КТР и положение характеристических точек на dilatометрической кривой. Установлено, что на dilatометрических кривых расширения всех исследованных фосфатных стекол, синтезированных при различных температурах, наблюдается незначительное смещение точек t_g и $t_{н.д.}$, а также изменение высоты пика на кривой в аномальной области (см. таблицу).

С повышением температуры синтеза стекол растет величина КТР и становится более выраженным максимумом на dilatометрической кривой. Возрастание значения КТР стекловидных метафосфатов (таблица) связано с изменением их анионного состава вследствие частичного улетучи-

Дilatометрические характеристики стекловидных метафосфатов

Соединение	t синтеза, °C	КТР* · 10 ⁷ , град ⁻¹	t_g , °C	$t_{н.д.}$, °C	Плотность, г/см ³
$Mg(PO_3)_2$	1200	78	540	562	2,4438
	1300	79	544	568	2,4473
	1400	80	546	572	2,4630
$Ca(PO_3)_2$	1000	108	518	544	2,6338
	1100	109	522	546	2,6682
	1200	109	528	550	2,6725
	1300	110	528	548	2,6895
$Sr(PO_3)_2$	1400	114	540	554	2,7088
	1100	127	—	514	3,2076
	1200	128	508	518	3,2136
$Ba(PO_3)_2$	1300	129	508	525	3,2338
	1400	132	512	532	3,2427
	1000	141	—	476	3,6267
	1100	143	462	480	3,6304
	1200	144	462	484	3,6302
	1300	144	470	486	3,6405
	1400	145	—	—	3,6644

* Среднее значение в интервале 20—300° C; погрешность $\pm 0,5 \cdot 10^{-7}$, град⁻¹.

вания P_2O_5 . Потери P_2O_5 возрастают с ростом температуры синтеза от 1000 до 1400°С, что в свою очередь вызывает снижение средней степени полимеризации [8]. Сдвиг характеристических точек t_g и $t_{н.д.}$ в сторону более высоких температур, а также возрастание пика на дилатометрической кривой свидетельствуют о структурных изменениях в стеклах, на что указывает также поведение плотности (см. таблицу).

Стекло, синтезированное при более низких температурах, имеющее меньшую плотность и более высокую степень полимеризации, по структуре ближе к высоковязкому расплаву, поэтому на кривой расширения оно дает слабовыраженный максимум. При повышении температуры синтеза метафосфатного стекла степень полимеризации его уменьшается, формируется стекло с более высокой плотностью упаковки структурных элементов, благодаря чему переход от хрупкого к высоковязкому состоянию отражается на кривой расширения более четким максимумом и смещением точек t_g и $t_{н.д.}$ в сторону высоких температур.

В виду того, что покрытия в процессе работы могут подвергаться частным теплосменам с нагревом вплоть до температуры t_g , важно было также изучить влияние многократных нагреваний стекловидных образцов на величину КТР и дилатометрические характеристики метафосфатов. Повторные нагревания образцов стекол проводили в печи дилатометра с одновременной записью кривых расширения, которые при этом (рис. 2) существенно отличаются от исходных. На прямолинейном участке до 350°С для всех образцов ход кривой расширения полностью совпадает. В аномальной же области ход дилатометрической кривой термообработанных образцов (рис. 2, б, в, д, е) отличается от исходных (рис. 2, а, з), что согласуется с данными работы [9] по дилатометрическому исследованию стекловидного $Mg(PO_3)_2$. Это вызвано снятием остаточных напряжений в образцах, полученных закалкой. Следует отметить, что дилатометрическая кривая предварительно отожженных образцов имеет вид, аналогичный полученному при повторном нагревании в печи дилатометра. Поэтому следует считать ответственными за указанные отличия хода кривых в аномальной области прежде всего структурные изменения, происходящие в образцах, а не возможное влияние измерительной нагрузки.

ВЫВОДЫ

Увеличение ионного радиуса щелочноземельного металла вызывает рост величины коэффициента термического расширения стекловидных метафосфатов в ряду Mg, Ca, Sr, Ba. Повышение температуры синтеза исследованных метафосфатов приводит к увеличению их коэффициентов термического расширения вследствие снижения средней степени полимеризации. Многократная термообработка стекловидных метафосфатов щелочноземельных металлов практически не оказывает влияния на величину их коэффициентов термического расширения ниже 350°С.

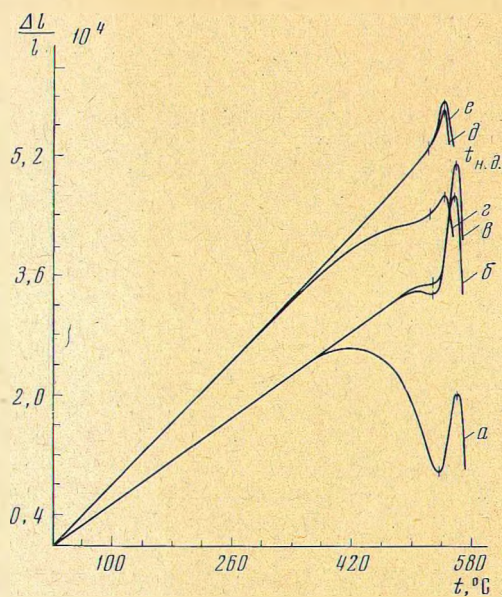


Рис. 2. Дилатометрические кривые расширения стекловидных метафосфатов Mg (а-е) и Ca (з-е) после термообработки а, з — исходные образцы, синтезированные при 1300 и 1100°С соответственно; б, д и в, е — после первой и второй термообработок

Литература

1. М. М. Скорняков. Оптико-механ. пром-сть, № 1, 36 (1957).
2. R. L. Elyard, P. L. Baunton, H. Rawson. *Glastechn. Ber.*, 5, 36 (1959).
3. Е. В. Кузнецов, Н. А. Чижевская, В. В. Герасимов. Тр. Казанск. химико-технол. ин-та им. С. М. Кирова, 36, 420 (1967).
4. О. С. Щавелев, В. А. Бабкина. *Ж. неорган. материалы*, 6, 2183 (1970).
5. У. Джолли. Синтезы неорганических соединений. «Мир», М., 1967.
6. Е. С. Соркин. Стекло. Бюл. Ин-та стекла, № 3, 65 (1962).
7. Хаттори Макото, Цубаки Такаюки, Мурата Фуминори, Такака Мосами, Егё Кёкайси. *J. Ceram. Soc. Japan*, 79, 49 (1971).
8. В. В. Печковский, М. И. Кузьменков, С. В. Плышевский. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 9, 89 (1973).
9. K. Tokafumi, K. Hiroshi, H. Minoru, Egё Kёкайси. *J. Ceram. Soc. Japan*, 80, 263 (1972).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила
11 сентября 1972 г.