

Н.П. Гришина, Л.А. Жунина, А.А. Врубель

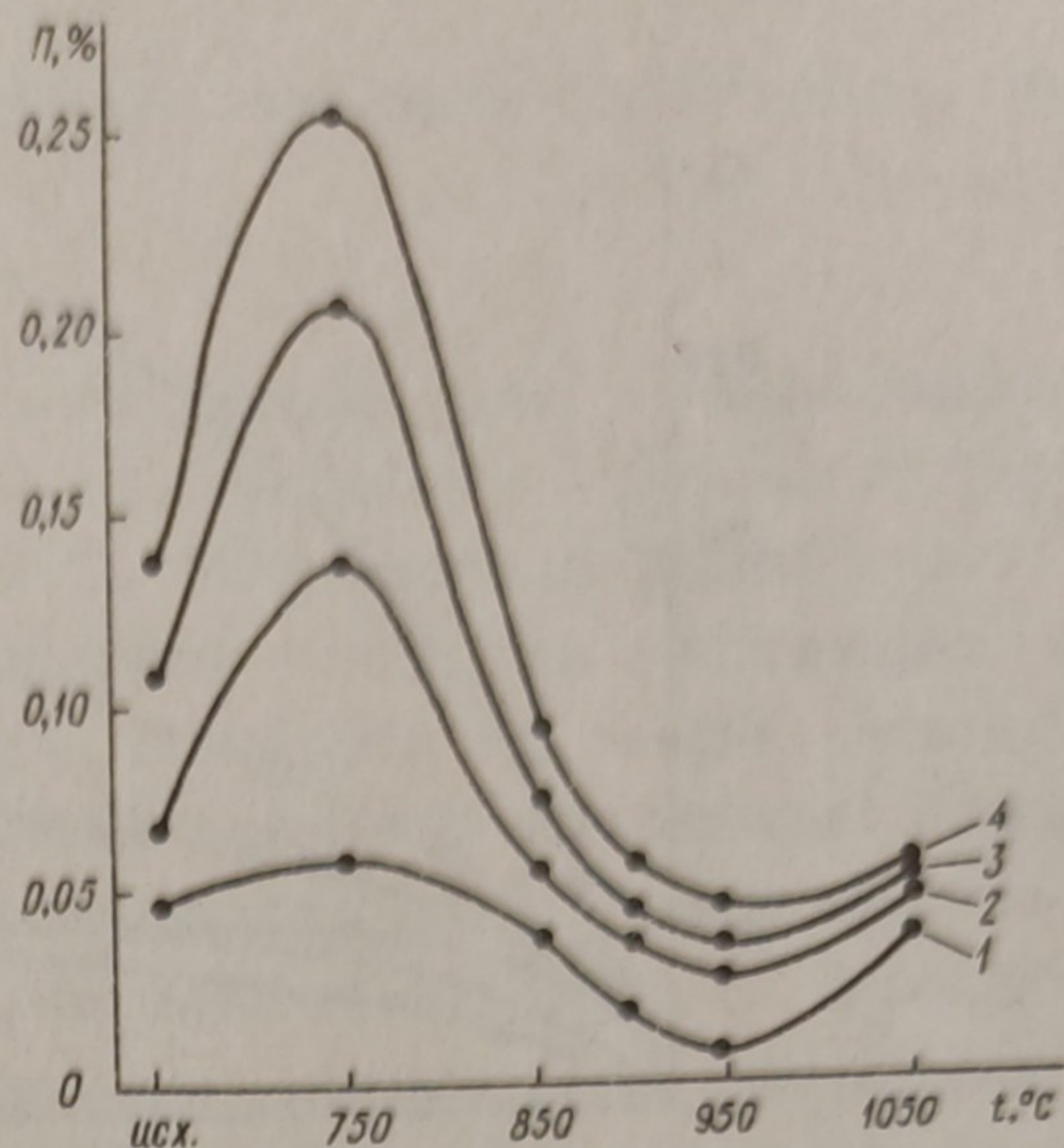
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КОРРОЗИИ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА И ПРОДУКТОВ ЕГО КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

С целью разработки химически устойчивых ситаллов нами исследован процесс коррозии [1-6] пироксеновых составов стекол и продуктов их кристаллизации в минеральных серной, соляной, азотной и фосфорной кислотах, а также в органической уксусной кислоте. Показано, что наибольшее разрушающее действие на стекла и продукты их кристаллизации оказывает серная кислота, наименьшее — уксусная. Изучена кинетика коррозии образцов в серной кислоте.

В связи с тем, что в настоящее время ситаллы применяются в различных отраслях промышленности, и в частности в химическом машиностроении, интересно было исследовать также кинетику коррозии продуктов кристаллизации стекла в органической уксусной кислоте.

Целью данной работы явилось изучение кинетики коррозии цинксоодержащего стекла пироксенового состава, полученного в

Рис. 1. Зависимость кислотоустойчивости в 1 н растворе CH_3COOH цинк-содержащего стекла от температуры термообработки;
1—обработка в 1 н CH_3COOH в течение 1 ч;
2—3 ч; 3—6 ч; 4—10 ч.



системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ [1] и продуктов его кристаллизации в однонормальном растворе уксусной кислоты.

Стекло П-68 обрабатывалось в электрической печи с программным устройством при температурах 750, 850, 900, 950 и 1050 °C в течение 2 ч. Кислотоустойчивость стекла и продуктов его кристаллизации изучалась зерновым методом и оценивалась по потере в весе в %. Время обработки образцов в однонормальном растворе уксусной кислоты было принято 1,3, 6,8, 10, 14 ч.

Результаты исследования представлены на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, характер кривых зависимости потерь в весе образцов в растворе уксусной кислоты в течение 1,3,6 и 10 ч от температуры термообработки аналогичен.

Эти кривые показывают, что изменение кислотоустойчивости образцов в однонормальном растворе уксусной кислоты по мере увеличения температуры термообработки свидетельствует о сложности протекающих процессов. Потери в весе исходного цинк-содержащего стекла ниже, чем закристаллизованного при 750 °C, что, по-видимому, является следствием активного ликвационного процесса, протекающего в стекле при данных условиях термообработки [2,7].

Как показано на рис. 1, наибольшие потери в весе (0,06 – 0,26% в течение 1 и 10 ч) наблюдаются у образцов, закристаллизованных при 750 °C; затем потери в весе резко падают при 850–950 °C. При повышении температуры до 850 °C кислотоустойчи-

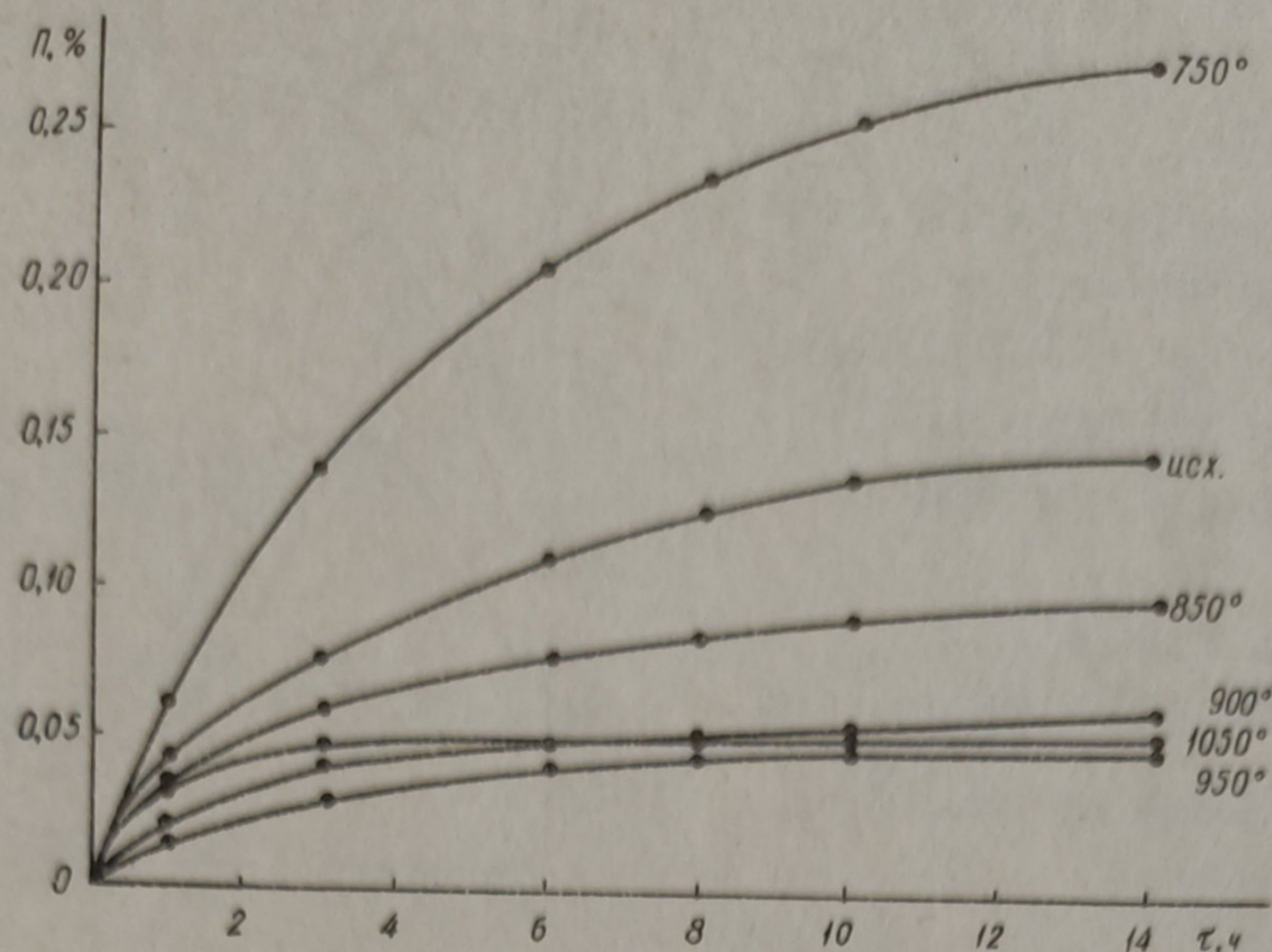


Рис. 2. Влияние длительности обработки в 1 н CH_3COOH на разрушение цинксодержащего стекла, закристаллизованного при разных температурах.

вость цинксодержащих образцов значительно возрастает. Это является следствием процесса кристаллизации с выделением пироксеновой фазы, практически нерастворимой в кислоте [8]. Максимальная кислотоустойчивость достигается термообработкой при 900 – 950°С (потери в весе 0,02 – 0,06 и 0,01 – 0,05% соответственно) и свидетельствуют о высокой степени закристаллизованности образцов при этих температурах [2].

При дальнейшем повышении температуры кристаллизации до 1050°С наблюдается некоторое увеличение потерь в весе (0,04 – 0,06%), связанное, по-видимому, с появлением вторичной стеклофазы, процессом перекристаллизации пироксенового твердого раствора [9,10] и ростом кристаллических индивидов.

Однако следует отметить близкие значения потерь в весе в CH_3COOH для образцов, термообработанных при 900, 950 и 1050°С.

Математическая обработка экспериментальных данных проводилась по обобщенному кинетическому уравнению [11]:

$$\alpha = 1 - e^{-k t^n},$$

где α -- степень разрушения, %; k -- постоянная уравнения, мин^{-1} ; t -- продолжительность изотермической обработки, мин; n -- кинетический параметр.

Константа скорости кислотной коррозии рассчитывалась по уравнению Г.В. Саковича [12]:

$$K = n k^{\frac{1}{n}}$$

На рис. 2 видно, что кинетическая кривая для закаленного стекла лежит несколько выше, чем для образцов закристаллизованных при 850, 900, 950 и 1050°С. Эти кривые показывают, что взаимодействие образцов с уксусной кислотой протекает с весьма незначительным нарастанием скорости по мере увеличения времени обработки в агрессивной среде. В начальный период (60 мин) зависимость кислотоустойчивости от времени обработки линейная, так как, по-видимому, на ранних стадиях процесс кислотной коррозии подчиняется законам химической кинетики.

Установлено (табл. 1), что в ходе процесса кислотной коррозии закаленного стекла и закристаллизованного при 850°С кинетический параметр n принимает только одно значение, близкое к 0,5, что отвечает процессу в диффузионной области.

Для образцов, закристаллизованных при 750°С, кинетический параметр n принимает два значения. На первых стадиях коррозии (6 ч) величина n равна единице, что отвечает процессу в кинетической области, т.е. в начале взаимодействия, когда толщина защитной пленки еще мала, скорость коррозии максимальная. При достижении определенной критической толщины пленки процесс коррозии замедляется.

На линейных участках кривых, вероятно, происходит гидролиз стекла и закристаллизованных образцов, сопровождающийся более интенсивным разрушением материала. Линейный участок характеризуется образованием поверхностного защитного слоя.

Таблица 1. Значение кинетического параметра n и константы скорости коррозии цинксодержащего стекла и продуктов его кристаллизации в уксусной кислоте

Температура кристаллизации, °С	Кинетический параметр, n	Константы скорости коррозии, мин ⁻¹
20	0,43	$1,33 \cdot 10^{-10}$
750	1,0	$8,13 \cdot 10^{-6}$
	0,31	$1,27 \cdot 10^{-12}$
850	0,54	$1,45 \cdot 10^{-9}$

На последующих стадиях процесса кинетический параметр n имеет более низкое значение, близкое к 0,5, которое указы-

вадет на возможность коррозии в диффузионной области. Наблюдаемое уменьшение η связано, очевидно, с тем, что образовавшиеся на поверхности продукты реакции и защитный слой гидратированного кремнезема препятствуют дальнейшему процессу гидролиза в глубь стекла и закристаллизованных образцов, способствуя тем самым резкому снижению скорости коррозии.

Повышение температуры кристаллизации до $900 - 1050^{\circ}\text{C}$ приводит к образованию образцов с довольно плотной однородной мелкокристаллической структурой, что подтверждается электронно-микроскопическим анализом, и процесс коррозии этих образцов в однонормальном растворе уксусной кислоты может протекать с ничтожно малой скоростью. На кривых зависимости анаморфозы уравнения от $\lg t$ получаются прямые линии, параллельные оси абсцисс.

Таким образом, данное исследование показало, что содержащее цинк стекло и продукты его кристаллизации при $900, 950$ и 1050°C имеют высокую химическую устойчивость в уксусной кислоте.

Л и т е р а т у р а

1. Жунина Л.А., Гришина Н.П., Врубель А.А., Жигалкович Н.И. Техн.информ. Стекольная промышленность, 7, 8 (1970).
2. Гришина Н.П., Врубель А.А., Жунина Л.А., Жигалкович Н.И. Техн. информ. Методы исследования технологических свойств стекла. М., 1970, с. 55.
3. Бабосова А.К., Жунина Л.А., Скрипко Г.Г., Гришина Н.П. "Изв. АН СССР. Неорг. мат.-лы", М., 7, 11, 2053 (1971).
4. Гришина Н.П. Мат-лы науч.конф.Бел.гос.ин-та нар.хоз., Минск, 246 (1972).
5. Гришина Н.П., Бабосова А.К., Жунина Л.А., Скрипко Г.Г. Производство технического и строительного стекла. Саратов, в. 2, 33, (1972).
6. Гришина Н.П. Мат - лы научн. конф. Бел. гос. ин-та нар. хоз. Минск, 110 (1973).
7. Жунина Л.А., Врубель А.А., Кузниченко А.И. Техн. информ. Стекольная промышленность. М., в.10, 13 (1970).
8. Дир А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, М., 2, 7 (1965).
9. Хотимченко В.С. Автореф. ИХС АН СССР. Л., 1966.
10. Торопов Н.А., Хотимченко В.С. "Изв. АН СССР. Неорг. мат.-лы", 2, в.5, 907 (1966).
11. Казеев С.А. "Металлург", №6 (1936); Кинетические основы металлургических процессов. Л., 1946; Кинетика в приложении к металловедению. М., 1956.
12. Сакович Г.В. "Зап. Томск. ун-та. Хим.", 26, 103, (1955).