

Н. М. Бобкова, И. А. Трунец

## ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С РАЗЛИЧНЫМИ УСЛОВИЯМИ СИНТЕЗА

Исследование химической устойчивости стекол с различным «варочным» прошлым представляет значительный интерес как с точки зрения установления общей закономерности изменения ее в связи с тепловым прошлым, так и с целью определения характера взаимного расположения группировок с различной прочностью связей, выявления наиболее слабого звена в структурной сетке силикатных стекол и структурных факторов, определяющих химические свойства стекол с различными условиями получения исходного расплава.

В литературе фактически не приводится данных об исследовании химической устойчивости стекла с различным «варочным» прошлым, за исключением работы [121], где отмечается, что реактивность стекол системы  $\text{Li}_2\text{O}—\text{K}_2\text{O}—\text{SiO}_2$  с солями серебра для получения серебряного окрашивания уменьшается с увеличением температуры и времени плавления, а также работы [122], в которой приведены цифровые данные по растворимости стекломассы в зависимости от режимов плавки (без анализа этих данных).

М. А. Матвеев и А. С. Агарков [123] отмечают, что тепловой режим при получении растворимых щелочно-силикатных стекол является одним из решающих факторов, определяющих физико-химические свойства этих стекол как в твердом, так и в жидком состоянии, в том числе и кинетику их перехода в раствор. Ими установлено, что минимальные величины удельной электропроводности водных растворов стеклообразных трисиликатов натрия и калия соответствуют максимальной выдержке расплавов этих силикатов при температуре выше ликвидуса на  $100^\circ$ , что обеспечивает максимальную термическую полимеризацию (сшивание) кремнекислородных анионов в трехмерный стеклообразующий каркас.

Нами исследована водостойкость стекол различного химического состава в зависимости от конечной температуры получения исходного расплава и длительности выдержки при ней. Составы исследуемых стекол приведены в табл. 1.

Табл. 1. Составы опытных стекол, вес. %

Окислы	Номера стекол						
	15	1	12	19	125	108	Оконное
SiO <sub>2</sub>	75,0	50,0	73,4	50,0	54,60	42,00	71,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	16,85	20,0	2,04
CaO	10,0	10,0	12,9	10,0	18,55	38,0	6,7
MgO	—	—	—	—	10,00	—	4,09
Na <sub>2</sub> O	15,0	40,1	13,7	30,0	—	—	14,42
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	0,64
SO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	0,39

Химическая устойчивость определялась порошковым методом по отношению к воде по потере веса при одночасовом кипячении на водяной бане навески стекла 2 г с величиной зерен от 0,5 до 0,25 мм.

Установлено, что с повышением температуры варки наблюдается резкое увеличение химической устойчивости стекла (табл. 2).

Табл. 2. Водостойчивость опытных стекол, % потери веса

Температура варки (°С) и длительность выдержки (час)	Номера стекол						
	1	12	15	19	108	125	Оконное
1300,6	2,90	—	—	0,98	—	—	—
1400,1	2,77	0,47	0,49	1,34	—	—	—
1400,6	2,69	0,33	0,40	0,76	—	—	—
1440,1	—	—	—	—	0,32	0,38	0,57
1440,6	—	—	—	—	0,23	0,30	0,56
1500,1	2,58	0,44	0,25	0,80	0,26	0,32	0,45
1500,6	2,08	0,24	0,17	0,76	0,08	0,22	0,34
1600,1	—	—	—	0,70	0,10	—	0,31

Для отдельных составов стекол повышение температуры варки на 100° (с 1400 до 1500°) приводит к возрастанию химической устойчивости стекла почти в два раза. Например, натриево-кальциево-силикатное стекло № 15 в этих условиях изменяет потери веса при выщелачивании водой с 0,49% до 0,25%. Такое же значительное повышение химической устойчивости с ростом температуры синтеза установлено и для стекол, расплавы которых длительное время (6 часов) выдерживались при конечной температуре. Так, оконное стекло с повышением температуры варки всего на 60° (с 1440 до 1500°) и выдержке при ней в течение 6 часов показывает уменьшение потерь веса с 0,56 до 0,34%.

Среди опытных стекол наименьшей водостойчивостью обладает высокощелочное стекло № 1, а наибольшей — бесщелочные, в том числе и с высоким содержанием щелочноземельных окислов. То есть, обычно, химическая устойчивость определяется не

только наличием слабых связей  $Me-O$  (для  $Na-O$  20 ккал/моль против 89 ккал/моль для связи  $Si-O$ ), но и разобщенностью полимерных комплексов при разрыве связей  $Si-O-Si$ . Несмотря на незначительное увеличение прочности связи  $CaO-O$  (32 ккал/моль).

По сравнению с  $Na-O$ , стекла № 19 и 108 при примерно равном в молярном отношении содержании  $Na_2O+CaO$  в первом и  $CaO$  во втором резко различаются между собой по химической устойчивости благодаря различию в степени разобщенности кремнекислородных полиэдров и взаимодействия между ними.

После проведения испытаний на химическую устойчивость был произведен анализ фильтрата, содержащего перешедшие в раствор компоненты. У всех щелочных стекол при этом установлена общая закономерность: количество щелочных окислов, извлекаемых из стекла, изменяется очень незначительно, т. е. слабо зависит от условий синтеза стекла. Например, у оконного стекла при общем изменении потерь веса в зависимости от режима плавки от 0,57 до 0,31% количество извлеченного щелочного окисла изменяется от 0,38 до 0,30%, значит, практические потери веса у высокотемпературных стекол слагаются только из щелочного окисла. У низкотемпературных стекол в растворе обнаруживается еще и присутствие остальных окислов, в том числе и следы  $SiO_2$ . Следовательно, характер разрушения стекла резко изменяется при переходе от более низких температур синтеза расплава к высоким.

У бесщелочных стекол процентное содержание экстрагируемых при кипячении в воде компонентов изменяется в соответствии с общим количеством потерь веса. При исследовании влияния длительности выдержки расплава при конечной температуре варки на химическую устойчивость щелочных и бесщелочных стекол также четко проявляется тенденция к увеличению химической устойчивости стекла при повышении длительности выдержки с 1 до 6 часов. Но количественные изменения химической устойчивости в этом случае несколько меньше, чем при изменении температуры варки.

Таким образом, у всех исследованных стекол наблюдается общая закономерность: химическая устойчивость как щелочных, так и бесщелочных стекол, возрастает с увеличением температуры и длительности синтеза исходного расплава.

Сопоставление данных по химической устойчивости опытных стекол с их структурными особенностями, устанавливаемыми электронной микроскопией и ИКС [124, 126] показывает, что повышение химической устойчивости с повышением температуры синтеза и длительности выдержки при ней обусловлено разрушением образовавшихся в процессе синтеза относительно неустойчивых группировок с повышенной долей ионных связей. Количественное изменение химической устойчивости стекол в связи с условиями синтеза расплава определяется характером распреде-

ления областей с пониженным уровнем прочности связей. Они не образуют изолированных участков в общей структурной сетке, а являются связующим звеном между высококремнеземистыми комплексами, длительное время существующими в расплаве стекла даже при значительном превышении температуры варки выше температуры ликвидуса, и основным структурным каркасом стекла.

Благодаря этому при разрушении реагентом областей с пониженной прочностью связей в раствор частично могут переходить высококремнеземистые комплексы.

Этим объясняется обнаружение в фильтрате, полученном при выщелачивании стекол с более низкой температурой варки, не только щелочных или щелочноземельных, но и других окислов, например  $Al_2O_3$ . Высокотемпературные стекла практически не содержат отдельных участков с пониженной прочностью связей. Распределение связей в них более равномерно. Поэтому выщелачивание сопровождается только поверхностным разрушением более слабых связей (Na — O) без отщепления участков стекла с другими ионами.

Таким образом, химическая устойчивость силикатных стекол в значительной степени определяется его тепловым прошлым. Количественное изменение химической устойчивости с изменением температуры варки исходного расплава обусловлено существенными качественными изменениями в характере формирования химических связей в стеклах в процессе их синтеза.