

## Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
2. США, патент № 3582371, 1969, кл. 106 - 39 (CO4<sup>B</sup> 33/00).
3. Megumi Tashiro и др. Австралия, патент 414106, кл. 19.6, (CO3C), 1967.
4. Megumi Tashiro, Kiyoshi Takagi Австралия, патент № 290843, кл. 19,4, 19.6 (CO4<sup>B</sup>, CO3C), 1969.
5. Szwejda Kristina. - "Szklo i ceramika", 21, № 2, 1970, 36 - 38.
6. США, патент № 3666559, 1970, кл. 134 - 3 (C239 1/02).
7. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966.
8. Варгин В.В., Засолоцкая М.В. и др. Катализируемая регулируемая кристаллизация стекол литиевоалюмосиликатной системы, ч. II. М.-Л., 1971.

Э.Э. Мазо, Л.Г. Ходский, Л.К. Ушакова

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Кислотостойкость относится к наиболее важным свойствам эмалевых покрытий и поэтому в настоящее время является предметом детального изучения. В качестве агрессивной среды обычно применяется ацетропная смесь соляной кислоты (концентрация 20,24%). Ортофосфорная кислота не относится к традиционным реагентам и ее влияние на эмалевые покрытия почти неизвестно. Между тем химическая промышленность проявляет интерес к материалам, устойчивым к действию этой кислоты. Поэтому исследования, проводимые в этом направлении, имеют научное и практическое значение. В литературе есть сведения о том, что при обработке ортофосфорной кислотой стеклянных волокон и тканей их прочность резко понижается вследствие разрушения кремнекислородного каркаса 1/3. Процесс разрушения активизируется при повышении температуры и концентрации кислоты. В работе [4] приводятся некоторые данные о кинетике разрушения эмалевых покрытий при воздействии ортофосфорной кислоты, нагретой до 96°С. Целесообразно продолжить это исследование и изучить температурную зависимость разрушения, что имеет важное значение для углубления представлений о процессах коррозии.

В качестве объектов исследования были избраны опытные покрытия № 3 и 4, разработанные в ИОНХ АН БССР на основе кислотостойкой эмали с тугоплавкими шликерными добавками, а также кислотостойкие промышленные покрытия А (НИИэмальхиммаш) и А - 32. Применялась методика определения, описанная в [4]. Температура обработки находилась в пределах  $100^{\circ} \div 150^{\circ}\text{C}$ .

На рис. 1 приведены кинетические зависимости весовых потерь покрытий. Видно, что при всех температурах обработки они имеют прямолинейное направление, что отличает их от известных типов кислотной коррозии (параболические и затухающие кривые). С увеличением температуры обработки угол наклона прямых увеличивается. Из рисунка следует, что при  $150^{\circ}\text{C}$  самую высокую химическую устойчивость имеет опытное покрытие № 4. Оно намного превосходит промышленные покрытия, в особенности покрытие А (НИИэмальхиммаш).

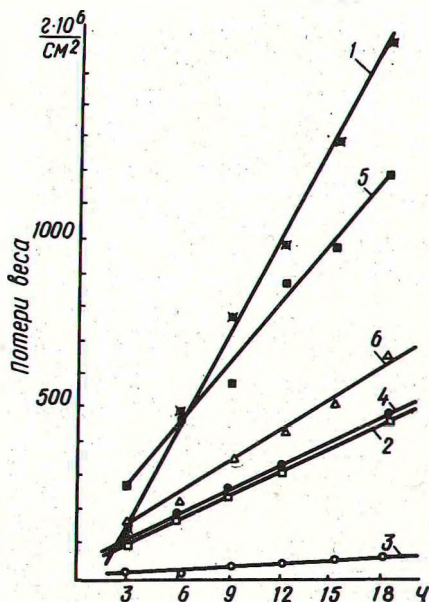


Рис. 1. Кинетические кривые весовых потерь покрытий при воздействии ортофосфорной кислоты и влияние температуры обработки: 1—опытное № 3—  $150^{\circ}\text{C}$ ; 2—то же—  $125^{\circ}\text{C}$ ; 3—то же—  $100^{\circ}\text{C}$ ; 4—опытное № 4—  $150^{\circ}\text{C}$ ; 5—промышленное А (НИИэмальхиммаш)—  $150^{\circ}\text{C}$ ; 6—промышленное А - 32—  $150^{\circ}\text{C}$ .

В табл. 1 приведены результаты микроскопического изучения поверхности покрытий после обработки ортофосфорной кислотой при  $150^{\circ}\text{C}$ , которые хорошо согласуются с рисунком. Для микроскопического изучения использовался микроскоп МИМ-7, увеличение при рассмотрении составляло 350. Из таблицы вид-

Табл. 1. Результаты микроскопического изучения поверхности покрытий

Индекс покрытия	Продолжительность обработки, ч					
	3	6	9	12	15	18

Опытное № 4

На фоне стек-  
ла прозрачные  
частицы, ог-  
девые с тем-  
ной каемочкой

Увеличение  
количества  
прозрачных  
частичек,  
расширение  
каемочек

A-32

Отдельные  
прозрачные  
частицы, ог-  
девые с тем-  
ной каемочкой

Увеличение  
количества и  
размеров тем-  
ных частичек

Появление  
пятен раз-  
рушения

A (НИИэмаш-  
химмаш)

На фоне  
стекла мно-  
го темных  
частичек  
разной фор-  
мы и раз-  
меров

Увеличение  
количества,  
укрупнение  
размеров  
частиц, про-  
дукты раз-  
рушения

Отдельные пят-  
на разрушения

Много пят-  
тен разру-  
шения

Укрупнение  
областей  
разрушения

Образование  
агрегатов  
из пятен  
разрушения

Табл. 2. Значения констант уравнений, описывающих кинетику взаимодействия покрытий с ортофосфорной кислотой при 150°С

Индекс покрытия	$K \cdot 10^6$ , г/см <sup>2</sup> ч
Опытное № 4	26,0
А-32	32,27
А (НИИэмальхиммаш)	63,96
Опытное № 3	98,05

Табл. 3. Константы уравнений, описывающих кинетику взаимодействия опытного покрытия № 3 с ортофосфорной кислотой

Температура обработки, °С	Абсолютная температура Т, °К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k \cdot 10^6$ , г/см <sup>2</sup>	lg k
100	373	2,68	7,65	-5,115
125	398	2,51	29,1	-4,536
150	423	2,36	98,05	-7,009

но, что наименьшие разрушения зафиксированы у опытного покрытия № 4, наибольшие – у № 3.

Экспериментальные кинетические зависимости, выражающиеся прямыми линиями, как и при щелочном разрушении, анализировались по эмпирическим уравнениям, описывающим последнее [5]. Применимость этих уравнений для описания полученных данных является признаком того, что лимитирующей стадией взаимодействия покрытия с ортофосфорной кислотой является кинетический процесс, что подчеркивает аналогию со щелочным разрушением и подтверждает данные работы [4].

Рассчитывались константы уравнений, косвенно характеризующие скорость процесса.

Константы уравнений, описывающие весовые потери покрытий, приведены в табл. 2.

Табл. 2 показывает, что значения констант находятся в хорошем соотношении с рис. и табл. 1. Из (табл. 2) также следует, что опытное покрытие № 4 и промышленное А-32 имеют наибольшие константы. Это свидетельствует об их высокой химической устойчивости к действию ортофосфорной кислоты при 150°С.



Зависимости констант от температуры раствора в системе координат "логарифм констант – обратная величина абсолютной температуры" имеют вид прямых и описываются уравнением Аррениуса.

Значения констант уравнений, описывающих кинетику взаимодействия опытного покрытия № 3 с ортофосфорной кислотой в зависимости от температуры, приведены в табл. 3.

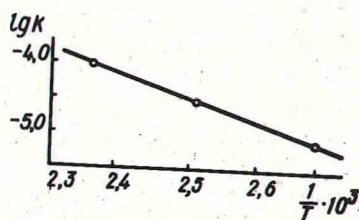


Рис. 2. Температурная зависимость констант уравнений, описывающих кинетику взаимодействия опытного покрытия № 3 с ортофосфорной кислотой (по весовым потерям).

Таблица доказывает, что при повышении температуры обработки на 25 С значения констант возрастают более чем в 3 раза.

Температурная зависимость весовых потерь приведена на рис. 2. Полученная прямая описывается уравнением

$$\lg k = - \frac{3430}{T} + 4,076 .$$

Энергия активации процесса рассчитывалась по формуле

$$Q = \frac{\lg k_1 - \lg k_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \cdot \frac{R}{\lg l} ,$$

где  $k_1$  и  $k_2$ ,  $T_1$  и  $T_2$  – соответственно максимальные и минимальные значения констант и абсолютных температур.

Величина энергии активации процесса взаимодействия опытного покрытия № 3 с ортофосфорной кислотой составляет 15,70 ккал/моль. Она близка по значению к энергии активации щелочного разрушения силикатных стекол, которая в среднем равна 18,5 ккал/моль [6].

Это указывает на идентичность механизмов обоих процессов, которые протекают в кинетическом режиме и сопровождаются разрывом Si – O – Si-связей.

Несколько меньшая величина активации, определенная в нашем случае, объясняется, возможно, более высокими темпера-

турами обработок, принятых для опытов с ортофосфорной кислотой.

### Л и т е р а т у р а

1. Матвеев М.А., Мазо Э.Э., Качур Ф.Т. - "Стекло и керамика", № 10, 1963, 8. 2. Ray № 4. J. Non-Cryst. Solids, 1970, № 271. Цит. по РЖХ, 1971, № 10. 3. Киселева Б.А., Бруевич В.И., Жердев Ю.В. - "Изв. АН СССР. Неорг. мат-лы", № 3, 1971, 472. 4. Мазо Э.Э., Ходский Л.Г., Ушакова Л.К. - "Весті АН БССР. Сер. хім.", № 1, 1974. 5. Мазо Э.Э., Ходский Л.Г., Ушакова Л.К., Жос Ф.Т., Сахнович С.А. - "Весті АН БССР. Сер. хім.", № 2, 1972, 71. 6. Berger E., Geffken W., - *Glastechn. Ber.* 16, 1938, 296.