

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.Н. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
2. Басова Н.С., Жунина Л.А. Исследование новых стеклообразных систем и стекол на их основе. Мат-лы к Всесоюз. симпозиуму. Минск, 1967, 54.
3. Бобкова Н.М. Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965, 392.
4. Бартенев Г.М. — В сб.: Строение и механические свойства неорганических стекол. М., 1966.
5. Бобкова Н.М., Трунец И.А. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах, Л., 1969, 36.
6. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 2. М., 1966, 81.
7. Ермолаева Е.В. Автореф. докт. дис. М., 1966.
8. Бобкова Н.М. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1970, 5.
9. Флоринская В.А. — В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, 177.
10. Алейников Ф.К. Тр. АН Лит. ССР. сер. Б, вып. 2(29), 1962, 69.
11. Варданян С.М., Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д. — В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов, вып. 2. Владимир, 1971, 35.
12. Павлушкин Н.М., Гуревич Ц.Н., Петунина А.Я., Ришина В.А. — В сб.: Шлакоциталлы. М., 1970, 41.
13. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.
14. Маркин Е.П., Обухов-Денисов В.В., Сидоров Т.А. — В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, 270.
15. Ермолаева Е.В., Скоробогатова И.В. — В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1967, 215.

В.Д. Мазуренко, Л.В. Девяткова

КОРРОЗИЙНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Высокую химическую стойкость силикатов обуславливает каркас из полимеризованного кремнезема и глинозема; щелочи же и щелочные земли, напротив, делают стекло изменчивым [1,2]. Правильность этого взгляда подтверждена всеми дальнейшими исследованиями по коррозии силикатов.

Детальное изучение коррозии силикатных стекол проведено школой акад. И.В. Гребеншикова [2], предложившего теорию защитной пленки. Ю.А. Гастев [3], развивая взгляды И.В. Гребеншикова, считает, что стойкость силикатных стекол является "функцией не одной, а двух переменных — состава материала и состава пленки". В составе материала решающим является количество кремнезема и степень полимеризации кремнекислородных тетраэдров.

Несколько иной подход к изучению коррозии силикатных стекол мы видим в работах зарубежных ученых [4]. По характеру действия реагентов они разделяют коррозию на два вида: нуклеофильную, когда агрессивным реагентом является сильный анион (O^{2-} , OH^- , F^-), и электрофильную, когда действует сильный катион (H^+ , H_3O^+ и пр.). Возможно одновременное

действие нуклеофильной и электрофильной коррозии (например, в случае воздействия на силикаты HF или H_2O при высоких температурах). При электрофильной коррозии в раствор переходят катионы Me , входящие в состав силикатов. Нуклеофильная коррозия более опасна, поскольку разрушает кремнекислородные цепи, действуя на внутренние связи $Si-O-Si$.

Ряд авторов отмечает сходство кинетики коррозионного процесса силикатов с кинетикой диффузии [5]. При этом уменьшение размера ионного радиуса Me^{2+} приводит к увеличению химической устойчивости стекол, поскольку от величины катионов, вымываемых из стекла, зависит пористость, а следовательно, и защитное действие пленки, образующейся в процессе взаимодействия с агрессивными агентами [6--10].

Повышение содержания SiO_2 и Al_2O_3 за счет снижения CaO , MgO и FeO улучшает устойчивость к кислотам, поскольку в кислых стеклах преобладают сильные связи $Si-O-Si$, хорошо противостоящие воздействию кислот, в отличие от слабых связей $-Me-O-Si$, разрывающихся под действием кислот [11].

Нами определялась коррозионная стойкость стекол, синтезированных на основе никелевого шлака, количество которого составило 55, 60 и 65 мас. %. Исследование антикоррозионных свойств производилось по потере веса порошка стекла при кипячении его в течение 1 ч в дистиллированной воде, 2н Na_2CO_3 и 20,24% HCl .

Опытные данные показали, что в отношении действия кислоты стекла являются неустойчивыми (после кипячения об-

разуется гель). Наиболее низкая химическая устойчивость (рис. 1,2) в отношении действия всех трех реагентов характерна для стекол, содержащих 65% шлака. Устойчивость стекол к дистиллированной воде, как и следовало ожидать, оказалась выше, чем к 2н Na_2CO_3 . Наибольшую коррозионную устойчивость к воде и 2н раствору соды имеют стекла, содержащие 55 и 60 мас. % шлака. Увеличение содержания SiO_2 от 50 до 55% приводит также к возрастанию водоустойчивости стекол, содержащих 55% шлака (см. рис. 1).

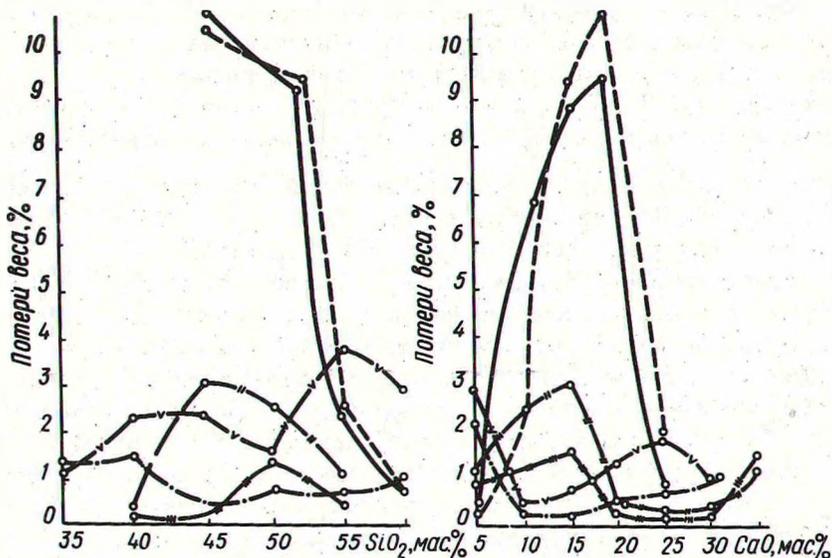


Рис. 1. Зависимость химической устойчивости стекол от содержания SiO_2 и шлака в их составе: к воде: 1—55, 2—60, 3—65, 4—55, 5—60, 6—66% шлака.

Рис. 2. Зависимость химической устойчивости стекол от содержания CaO и шлака в их составе.

Полученные данные по кислотоустойчивости стекол не согласуются с выводами Г.А. Рашина [12] о том, что в случае быстрого переохлаждения расплавов имеется тенденция к проявлению алюминия в шестерной, а трехвалентного железа в четверной координациях. В этом случае ионы трехвалентного железа образуют тетраэдры $[\text{FeO}_4]$, которые упрочняют структуру стекла, вследствие чего кислотоустойчивость возрастает с увеличением содержания окислов железа в стекле. Несомненно,

ветствие полученных нами данных результатам [12], по-видимому, объясняется иным количественным и качественным сочетанием окислов, входящих в составы синтезированных стекол.

Проведенные опыты подтвердили выводы [13,14] о том, что увеличение содержания как окиси железа, так и суммы $\text{CaO} + \text{MgO}$ приводит к возрастанию скорости образования выщелоченного слоя на поверхности стекла. Однако Fe_2O_3 по сравнению с CaO и MgO изменяет скорость выщелачивания в значительно меньшей степени. Полученные закономерности свидетельствуют об изменении роли окислов, входящих в состав никелевых шлаков в структуре стекла в зависимости от их количественного содержания.

С целью сравнения химической стойкости стекол и продуктов их кристаллизации было исследовано несколько образцов, прошедших термообработку по разработанному режиму. Относительно небольшие различия в химстойкости стекол и закристаллизованных образцов подтверждают [15], что в большинстве случаев, продукты кристаллизации стекол химически менее устойчивы, чем исходное стекло, или близки к нему. Кристаллические же продукты одного состава, но различной структуры существенно отличаются по своим физико-химическим свойствам.

В результате проведенного исследования выбраны оптимальные составы стекол, которые могут быть использованы для получения на их основе щелоче- и водоустойчивых стеклокристаллических материалов.

Л и т е р а т у р а

1. Менделеев Д.И. Собр. соч., т. 17. М., 1948.
2. Гребенщиков И.В. Просветленная оптика. М.—Л., 1946.
3. Гастев Ю.А. — "Информ. бюл. НИИ стекла", 1951, № 5.
4. Budd S.M. — "Physics and Chemistry of Glass", т. 2, № 4, 1961.
5. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М., 1962.
6. Матвеев М.А. — В сб.: Исследования в области химии силикатов и окислов. М.—Л., 1965.
7. Матвеев М.А. — "Стекло и керамика", 8, 10, 1963.
8. Матвеев М.А. — "Стекло и керамика", 9, 11, 1963.
9. Тотеш А.С. — Тр. ЛТИ им. Ленсовета, 24, 60, 1962.
10. Zschimmer and Ditzel. — "Sprechsaal", 60, 1927.
11. Репин А.А. — В сб.: Строительные материалы и изделия из металлургических шлаков. М., 1965.
12. Рашин Г.А. —

В сб.: Проблемы каменного литья. Киев, 1963. 13. Мясников А.А., Асланова М.С. — "Стекло и керамика", 3, 1965. 14. Мясников А.А., Асланова М.С. — "Стекло и керамика", 5, 1964, 15. Тотем А.С. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.—Л., 1965.

Б.К. Демидович, С.С. Акулич, Н.П. Садченко

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ПЕНОСТЕКЛА

Основные эксплуатационные свойства пеностекла являются функцией его макроструктуры [1,2]. При получении влагозащитного пеностекла, к которому предъявляются повышенные требования в отношении теплофизических свойств, водонасыщения и термостойкости, большое значение имеют высокая степень пористости структуры при наличии в ней полностью замкнутых равновеликих ячеек. Получение пеностекла с определенными радиофизическими свойствами требует наряду с высокопористой однородной структурой повышенного содержания в нем высокодисперсного углерода. Поэтому при разработке технологии получения некоторых специальных видов пеностекла (влагозащитного, радиотехнического) исследованию подлежали условия формирования определенной структуры пеностекла.

Характерной особенностью большинства исследований является качественная оценка процесса вспенивания [3—6], тогда как для выбора оптимальных технологических режимов получения пеностекла с заданным комплексом свойств необходима количественная характеристика процессов газо- и пенообразования, а также определение взаимосвязи между основными параметрами процесса вспенивания и свойствами конечного продукта.

Вывод о положительном влиянии увеличения дисперсности пенообразующей смеси на свойства пеностекла вытекает из ряда работ [1, 2, 7—10]. Однако авторами не установлено, какова взаимосвязь между дисперсностью стекла и количеством введенного в него газообразователя и каково совместное влияние данных факторов на процессы газо- и пенообразования.

Установлено, что применение в качестве газообразователя различных видов сажи как наиболее химически активной раз-

новидности углерода позволяет получить пеностекло с высокопористой замкнутой ячеистой структурой [1, 2, 11—13]. Отсутствие примесей и высокая дисперсность сажи обуславливает максимальную скорость реакций, протекающих при вспенивании на граничных поверхностях стекло—углерод, а также формирование однородной макроструктуры пеностекла.

Несмотря на то что количество вводимого газообразователя имеет большое теоретическое и практическое значение в технологии получения пеностекла, исследования о влиянии содержания углерода в пенообразующей смеси на процесс структурообразования пеностекла и его свойства немногочисленны и противоречивы [7, 14]. Вопрос об оптимальном содержании углерода осложняется его двойной ролью в процессе формирования структуры пеностекла, поскольку углерод выполняет роль не только газообразователя; определенное количество углерода необходимо для образования стабилизирующего слоя на поверхности ячеек пеностекла [15]. Таким образом, макроструктура пеностекла зависит от состава и свойств пенообразующей смеси, и одним из основных факторов является исходное содержание в ней углерода.

Нами были изучены процессы газо- и пенообразования в смесях, полученных на основе боросиликатного стекла 28 [16] и газовой сажи марки ДГ-100. Термообработку смесей проводили в среде азота на специальной установке, позволяющей фиксировать процесс вспенивания, а также химический состав твердой фазы и отходящих газов. Установлено, что в смесях с удельной поверхностью $7000 \text{ см}^2/\text{г}$ повышение концентрации углерода значительно изменяет как интенсивность процесса пенообразования (рис. 1, кривые 1, 2), так и структуру пеностекла. Так, в смесях, содержащих 0,1% углерода, при $850\text{--}870^\circ\text{C}$ формируется пеномасса с равномерной структурой, образованной ячейками в виде правильных шестигранников. В смеси ($C=0,2\%$) наблюдается более интенсивное вспенивание, структура пеностекла образована ячейками менее четкой формы, однако она еще достаточно однородная. Дальнейшее повышение содержания углерода в смеси приводит к формированию пеномассы с неоднородной структурой, а также к снижению интенсивности вспенивания. Неравномерные ($0,2\text{--}0,6 \text{ мм}$) нечеткой формы ячейки характерны для структуры пеностекла, полученного из смеси ($C=0,3\%$), причем коэффициент вспенивания понизился до $2,5\text{--}3$. Из смеси ($C=0,4\%$) формируется ноздреватая масса, состоящая из незамкнутых ячеек различной формы и