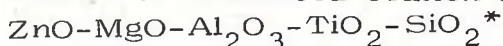


ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



Ранее нами были изучены стеклообразование и кристаллизационная способность системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO}$ [1]. Целью данного исследования явилось изучение химической устойчивости вышеуказанной системы. В литературе имеется большое количество работ, посвященных изучению влияния отдельных компонентов этой системы на химическую стойкость разных стекол [1-9]. Однако комплексный подход к исследованию данного вопроса отсутствует.

Экспериментальные данные показали, что опытные стекла системы $\text{ZnO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ устойчивы по отношению к воде. Потери веса порошка при одинаковом кипячении в воде составили в большинстве случаев сотые и десятые доли процента. Известно, что элементы второй группы (окись магния, кальция и цинка) наиболее эффективно воздействовали на повышение химической устойчивости по отношению к воде, взятые в малых количествах (до 5%).

В нашем же случае установить какую-либо закономерность изменения водоустойчивости в зависимости от химического состава не представлялось возможным, вследствие того что ошибка эксперимента могла оказаться одного порядка с данными опыта. Щелочеустойчивость исследуемых стекол составляла 0,62-3,26% и повышалась по мере увеличения содержания окиси цинка и магния и уменьшения кремнезема.

Полученные результаты соответствуют данным работ В.И. Гребенщикова с сотрудниками [2], по мнению которых, скорость разрушения стекла определяется скоростью гидролиза силикатов на поверхности стекла и скоростью диффузии раствора и продуктов разрушения стекла через защитную пленку. По мере увеличения содержания окислов двухвалентных металлов повышается скорость гидролиза, происходит утолщение защитной кремнеземистой пленки и скорость разрушения стекла постепенно замедляется. Отмечено, что химическая устойчивость стекол улучшается при введении в их состав до 15% ZnO . Наиболее

* Работа выполнена под руководством докт.техн.наук, профессора Н.Н.Ермоленко.

эффективное повышение химической устойчивости по сравнению с другими щелочноземельными окислами, по мнению авторов [4, 5], вызывает окись цинка, что подтверждается нашими данными.

Нами проведено широкое исследование кислотоустойчивости стекол системы $\text{ZnO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. Результаты исследования представлены на рис. 1. Изученные стекла по сопротивляемости к действию кислоты можно разделить на кислотоустойчивые (потери веса в кислоте менее 1%) и неустойчивые к кислоте.

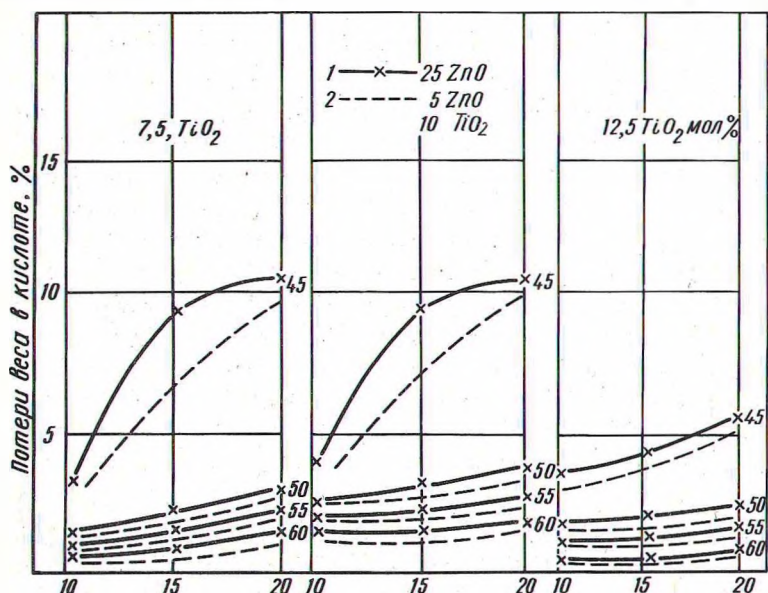


Рис. 1. Зависимость кислотоустойчивости опытных стекол системы $\text{ZnO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ от их химического состава.

Экспериментальные данные показывают, что значительное влияние на химическую устойчивость указанных стекол к 20, 24% HCl оказывает окись кремния. Стекла, содержащие свыше 60% SiO_2 , независимо от концентрации остальных компонентов, устойчивы к действию кислот. Окись алюминия оказывает противоположное влияние: с увеличением ее содержания в стеклах кислотоустойчивость последних заметно снижается. Полученные данные согласуются с исследованиями С.К. Дуброво [4], по мнению которой при сравнительно низком содержании кремнезема в стекле (65% и менее) кремнекислород-

ная сетка деполимеризована и кремнезем переходит в раствор в количествах, зависящих от содержания главным образом окиси алюминия в стекле. Поэтому для получения кислотоустойчивых алюмосиликатных стекол автор предлагает вводить в их состав кремнезема в шесть раз больше, чем окиси алюминия. Авторы [5] также указывают на положительное влияние кремнезема и отрицательное — окиси алюминия на кислотоустойчивость силикатных стекол.

Двуокись титана в количестве 12,5 мол.% несколько повышает сопротивляемость к действию кислоты изучаемых стекол. Увеличение концентрации TiO_2 от 7,5 до 10 мол.% не вызывает заметного изменения кислотоустойчивости опытных стекол (см. рис. 1).

Окись цинка повышает химическую устойчивость изучаемых стекол при увеличении концентрации ZnO от 2,5 до 5 мол.%, что соответствует данным [6, 7]. Дальнейшее повышение ее концентрации — от 7,5 до 10 мол.% — вызывает заметное уменьшение сопротивляемости опытных стекол по отношению к кислоте, что, по-видимому, связано с интенсификацией процесса ликвации и увеличением степени связанности химически неустойчивых ликвационных областей.

Таким образом, катионы Si^{4+} и Ti^{4+} , обладающие высокой степенью ковалентности связи с кислородом, упрочняют структуру стекла. Это способствует повышению его устойчивости к агрессивному действию кислот. Наши исследования, как и исследования других авторов [8–12], показали, что при действии химически основных реагентов менее устойчивыми к ним являются кислые стекла, содержащие в значительных количествах окислы, проявляющие в стекле кислотные свойства.

На основании математической обработки полученных результатов и ранее проведенных исследований кислотоустойчивости стекол других систем [8–12] можно сделать вывод: кислотоустойчивость находится в определенной связи с модулем кислотности, который можно выразить следующей формулой:

$$M_k = \frac{nM \text{SiO}_2 + nM \text{TiO}_2}{nM \text{ZnO} + nM \text{MgO} + nM \text{Al}_2\text{O}_3},$$

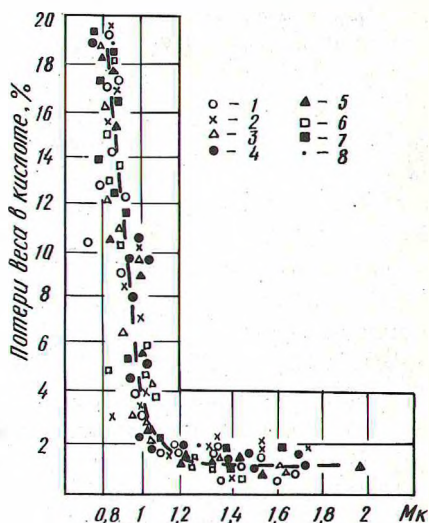
где M — мольная доля или молярный процесс окисла в стекле; n — число катионов в нем.

Зависимость кислотоустойчивости исследуемых стекол системы $\text{ZnO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ от их модуля

кислотности показана на рис. 2. Результаты проведенного исследования показали, что, чем выше модуль кислотности, тем меньше потери веса порошка стекла в кислоте. При $M_k \geq 1,1$ потери не превышают 1%, $M_k = 1,1$ - на кривой зависимости получается перегиб, свидетельствующий о том, что стекла, имеющие $M_k \leq 1,1$, неустойчивы к кислоте. На диаграммы системы $ZnO - MgO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ нанесена граница кислотоустойчивости стекол, которая проходит по составам с $M_k \approx 1,1$.

Рис. 2. Зависимость кислотоустойчивости опытных стекол системы $ZnO - MgO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ от модуля кислотности:

1 - $x SiO_2 - 7,5 TiO_2 - y Al_2O_3 - z MgO - 2,5 ZnO$; 2 - $x SiO_2 - 10 TiO_2 - y Al_2O_3 - z MgO - 2,5 ZnO$; 3 - $x SiO_2 - 7,5 TiO_2 - y Al_2O_3 - z MgO - 5 ZnO$; 4 - $x SiO_2 - 10 TiO_2 - y Al_2O_3 - z MgO - 5 ZnO$; 5 - $x SiO_2 - 7,5 TiO_2 - y Al_2O_3 - z MgO - 7,5 ZnO$; 6 - $x SiO_2 - 10 TiO_2 - y Al_2O_3 - z MgO - 7,5 ZnO$; 7 - $x SiO_2 - 7,5 TiO_2 - y Al_2O_3 - z MgO - 10 ZnO$; 8 - $x SiO_2 - 10 TiO_2 - y Al_2O_3 - z MgO - 10 ZnO$.



Следовательно, химическая устойчивость стекол к кислоте снижается по мере уменьшения отношения количества кислотных окислов к количеству окислов, проявляющих основные свойства. Стекла с M_k меньше 1,1 почти полностью разрушаются кислотой. При повышении M_k более 1,2 стекла достаточно устойчивы к кислоте. Противоположная зависимость наблюдается по отношению к устойчивости стекол к щелочам. Последняя возрастает при увеличении модуля основности составов - отношения количества окислов, проявляющих в них основные свойства, к количеству кислотных окислов.

В ы в о д ы

Экспериментальные данные показали, что исследуемые стекла устойчивы по отношению к воде. Щелочеустойчивость в них составляет 0,62-3,26%. По кислотоустойчивости опытные стекла можно разделить на кислотоустойчивые (потери веса к кис-

лоте менее 1%) и неустойчивые к кислоте. Установлено: чем выше модуль кислотности, тем меньше потери веса порошка стекла в кислоте. При $M_k \geq 1,1$ потери не превышают 1%. При $M_k = 1,1$ на кривой зависимости получается перегиб, свидетельствующий о том, что стекла имеющие $M_k \leq 1,1$ неустойчивы к кислоте.

Л и т е р а т у р а

1. Ермоленко Н.Н., Дятлова Е.М., Карпович Е.Ф. Исследование стеклообразования и кристаллизации стекол системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO}$. — В сб.: Теория и практика производства камнелитых труб. Алма-Ата, 1972, с.199-206.
2. Гребенщиков И.В. и др. Просветленная оптика. М., -Л., 1946.
3. Кузнецов А.И. Некоторые физико-химические свойства бесщелочных алюмоборосиликатных стекол. — Стекло. Бюл. ин-та стекла, 1968, № 3, с. 78.
4. Дуброво С.К. Стекло для лабораторных изделий и химической аппаратуры. М.-Л., 1965.
5. Матвеев М.А., Мазо Э.Э., Ушакова Л.К. Некоторые данные о системе $\text{MgO-CaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3$ в стеклообразном состоянии. — В сб.: Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1967, с. 129-133.
6. Петцольд А., Эмаль. М., 1958.
7. Гришина Н.П., Врубель А.А., Одельская И.Н. Комплексное исследование химической устойчивости стекла. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 3, Минск, 1974, с. 199-203.
8. Карпович Е.Ф., Дятлова Е.М. Исследование химических свойств стекол системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$. — Тез. докл. к Всесоюзн. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, с. 142-145.
9. Ермоленко Н.Н., Калечиц А.К. Исследование стекол в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O}$. — В сб.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1971, с. 197-201.
10. Ермоленко Н.Н. и др. Щелочеустойчивость стекол в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Там же, с. 195-197.
11. Ермоленко Н.Н. и др. Кислотоустойчивость стекол в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Там же, с. 192-195.
12. Ермоленко Н.Н., Дятлова Е.М., Михалевич В.Г. Кислотоустойчивость стекол в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Там же, с.192-195.
13. Ермоленко Н.Н., Дятлова Е.М., Михалевич В.Г. Кислотоустойчивость стекол системы $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, вып. 4, 1974.