

жет служить основой для разработки стеклокристаллического , антикоррозионного и механически прочного материала.

### Л и т е р а т у р а

1. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. - Минск, 1974.
2. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. - Киев, 1966.
3. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов - Петросян О.П. Термодинамика силикатов. - М., 1965.
4. Эйтель В. Термохимия силикатов. - М., 1957.
5. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. - М., 1970.
6. Врубель А.А. Синтез и исследование цинксодержащих пироксеновых стекол и ситаллов. Автореф. канд. дис. - Минск, 1971.
7. Исследование структуры и фазового состава оловосодержащих стекол по мере их термообработки/ Л.А.Жунина, Г.Г. Скрипко, А.К.Бабосова и др. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, Минск, 1976, вып.5, с.187.
8. Колесова В.А. Исследование инфракрасных спектров поглощения цинковосиликатных стекол. - Изв. АН СССР. Сер. "Неорганич. мат-лы", т. 3, № 9, 1967, с. 1644.
9. Исследование влияния термообработки на структуру, фазовый состав и свойства продуктов кристаллизации оловотитансодержащего стекла пироксенового состава/ Л.А.Жунина, Г.Г. Скрипко, А.К.Бабосова и др. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты, Минск, 1978, вып. 7, с.78.
10. Кинд Н.Е. Плотность литиевоалюмосиликатных стекол и продуктов их кристаллизации. - Изв. АН СССР. Сер. "Неорганич. мат-лы", 1966, т.2, №9, с. 1649.
11. Цветков А.И. Тр. ин-та геолог. наук, вып. 138. Петрограф. сер., АН СССР, 1951, 41.

УДК 666.01

Н.П.Гришина

### ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНК- И ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ ПИРОКСЕНОвого СОСТАВА

При выборе оптимальных составов стекол для получения на их основе ситаллов с повышенными термохимическими показателями свойств особое значение приобретает исследование коррозии стекол в различных агрессивных средах в процессе их

термической обработки. С целью определения качественной оценки стекол и ситаллов в процессе их эксплуатации необходимо изучать кинетику химической коррозии.

В работе проведено исследование цинк- и цирконийсодержащих стекол пироксенового состава и продуктов их термической обработки, полученных в пределах от 750 до 1050°C в течение 2 ч [1] и от 750 до 1150°C - в течение 4 ч соответственно [1, 2].

Методы определений химической устойчивости стекол в различных агрессивных средах весьма разнообразны [3]. Изучение химических свойств нами проводилось зерновым методом [4] как наиболее универсальным и пригодным для стекол разнообразных составов и стеклянных изделий всех форм, размеров и назначения [3].

Кинетика химической коррозии изучалась в 1 н растворах  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в течение 1, 3, 6, 8, 10, 14 ч и оценивалась по потере в весе [4].

Зависимость кислотоустойчивости цинк- и цирконийсодержащих стекол пироксенового состава от термической обработки и времени воздействия 1 н  $\text{HCl}$  показаны на рис. 1-4. Характер полученных кривых потери в весе образцов в других исследованных кислотах аналогичен, поэтому на рис. 1-4 показано воздействие на образцы только 1 н  $\text{HCl}$  как одной из наиболее агрессивных. Изучение химической устойчивости в 1 н  $\text{HCl}$  также предусмотрено ГОСТом.

Исследование показало, что термическая обработка цинк- и цирконийсодержащих стекол существенно влияет на их химические свойства (см. рис. 1, 3). Это связано со сложными структурными и фазовыми превращениями, происходящими в процессе кристаллизации стекла.

Термообработка цинксодержащих стекол при 750°C (см. рис. 1) и цирконийсодержащих при 850°C (см. рис. 3) приводит к резкому увеличению потерь в весе образцов в 1 н растворах различных кислот. Это связано, по-видимому, с расслаиванием стекла на две фазы, одна из которых неустойчива к кислотам [5]. Резкое нарастание потерь в весе при 750°C по сравнению с исходным закаленным цинксодержащим стеклом (см. рис. 1), очевидно, связано с развитием ликвационного процесса при этой температуре и выщелачиванием малоустойчивой фазы в ликвирующем стекле [6]. По-видимому, в стеклообразной фазе при 750°C содержатся сообщающиеся ликвационные области, обогащенные силикатами натрия, легко выщелачивае-

мые кислотой. Замкнутые области обогащены, вероятно, катионами  $Ti^{4+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , поскольку их содержание в фильтрате минимальное [7, 8].

Рентгенофазовый анализ продуктов термообработки цирконийсодержащего стекла показал, что при  $850^{\circ}C$  происходит кристаллизационный процесс с выделением пироксеновой фазы и титаната циркония, что подтверждается рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией. Вместе с тем при  $850^{\circ}C$  идет разрушение метастабильной фазы клиноэнстатита, вызывающее разрыхление структуры. На кривой выщелачивания наблюдается максимальная концентрация ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ . Характер структуры дает основание также полагать, что при этих условиях продолжаются структурные перестройки, сопровождающиеся ликвацией остаточной стеклофазы [1, 2].

При дальнейшем повышении температуры термической обработки кислотоустойчивость образцов увеличивается, потери в весе уменьшаются (см. рис. 1, 3), что является следствием активного процесса кристаллизации пироксеновой фазы, практически не растворимой в кислотах. Минимальные потери в весе имеют место у цинк- и цирконийсодержащих образцов, термообработанных соответственно при  $900 - 950$  (см. рис. 1) и  $950 - 1050^{\circ}C$  (см. рис. 3) в результате высокой степени закристаллизованности. При этих температурах процесс кристаллизации протекает наиболее полно. Происходит образование однородной мелкозернистой стеклокристаллической структуры (размер кристаллов  $0,2 - 0,5$  мк), в которой отдельные кристаллические образования плотно сцементированы друг с другом остаточной стеклофазой, находящейся в небольшом количестве. При температурах термообработки  $1050^{\circ}C$  для цинксодержащих (см. рис. 1) и  $1150^{\circ}C$  для цирконийсодержащих образцов (см. рис. 3) наблюдается тенденция к ослаблению кислотоустойчивости, связанная с существенным изменением структуры. Кислотоустойчивость образцов понижается, потери в весе возрастают (см. рис. 1, 3), что, по-видимому, обусловлено процессом перекристаллизации, началом кристаллохимического распада пироксеновых твердых растворов при этих температурах и появлением вторичной стеклофазы, а также ростом кристаллов до размеров более 1 мк и их оплавлением, что неблагоприятно отражается на кислотоустойчивости образцов.

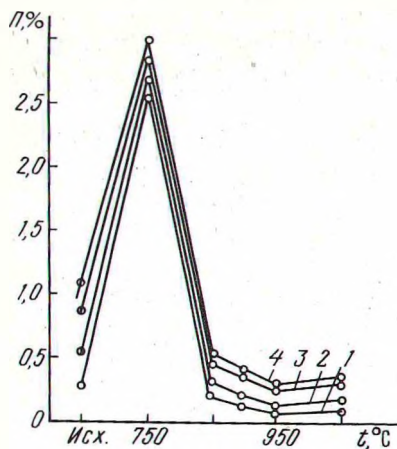


Рис. 1. Зависимость кислотоустойчивости в 1 н НСl цинксо­держ­ащего стекла от температуры термообработки. Время выдержи образцов в 1 н НСl:

1 — 1 ч, 2 — 3, 3 — 6, 4 — 10 ч.

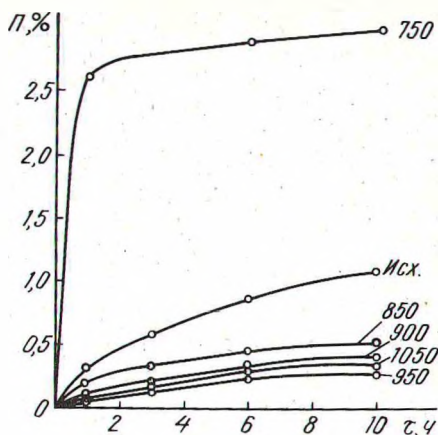


Рис. 2. Зависимость потери в весе цинк­со­дер­жащего стекла и продуктов его кристаллизации от времени обработки в 1 н НСl.

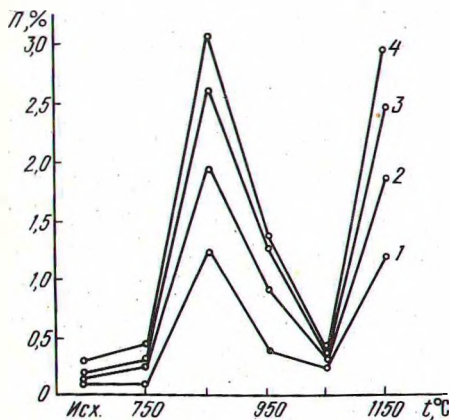


Рис. 3. Зависимость кислотоустойчивости в 1 н НСl цирконий­со­дер­жащего стекла от температуры термообработки. Время выдержи образцов в 1 н НСl:

1 — 1 ч, 2 — 3, 3 — 6, 4 — 10 ч.

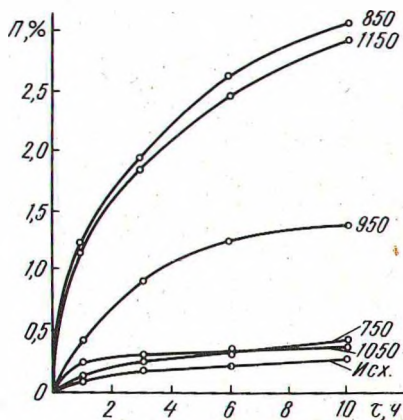


Рис. 4. Зависимость потери в весе цирконий­со­дер­жащего стекла и продуктов его кристаллизации от времени обработки в 1 н НСl.

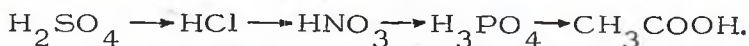
Таким образом, процессы ливкации и кристаллизации оказывают весьма существенное влияние на антикоррозионные свойства стекол и продуктов их термической обработки.

При выборе исходных составов стекол необходимо проектировать химически устойчивую фазу (фазы), которая способна легко выкристаллизовываться в процессе термической обработки стекла в широком интервале температур.

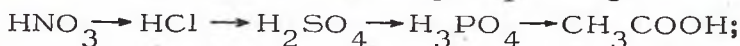
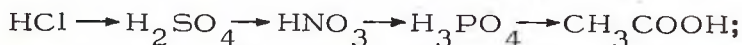
Следует считать также целесообразным направить ливкационный процесс в стекле таким образом, чтобы в ливкационные капли были заключены компоненты стекла, обладающие пониженной химической устойчивостью, а матрица стекла обогащена компонентами с высокой коррозионной устойчивостью.

Исследование также показало, что наибольшее разрушающее действие на цинк- и цирконийсодержащие стекла и продукты их термообработки оказывает серная кислота, наименьшее – уксусная одной и той же концентрации.

Исследуемые 1 и 2 кислоты по мере уменьшения их разрушающего действия расположились в ряд:



Однако по убыванию величин константы диссоциации и степени диссоциации кислоты располагаются соответственно в ряды:



Это, по-видимому, может быть объяснено особенностью анионов указанных кислот ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), оказывающих разрушающее действие на исследуемые образцы, кроме действия  $\text{H}^+$ , от концентрации которых главным образом зависит степень кислотной коррозии.

Следовательно, можно предположить, что интенсивность кислотного разрушения определяется целым рядом химических критериев: концентрацией ионов водорода, природой аниона кислоты, подвижностью ионов и др. Очевидно, существенное влияние в данном случае оказывает скорость диффузии ионов. Анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , обладая большей скоростью, чем анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , в растворе будут перемещаться быстрее, активнее диффундировать к поверхности образца и оказывать свое разрушающее действие [9].

Установлено также, что время воздействия химического реагента оказывает существенное влияние на коррозию стекла и продукты его кристаллизации (см. рис. 2,4). Скорость процесса на первых стадиях кислотной обработки возрастает, а затем приобретает затухающий характер [10]. Расчетные данные константы скорости и кинетического параметра "n" показали, что с наиболее медленной скоростью процесс кислотной коррозии протекает у цинксодержащих образцов, термообработанных при 900 - 950°C (см.рис.2), и цирконийсодержащих - при 950 - 1050°C (см. рис. 4) в результате полной завершенности кристаллизации при этих температурах.

Таким образом, с помощью термической обработки стекла можно в некоторой степени изменять его химическую устойчивость путем создания условий для соответствующих структурных перестроек (ликвации и других процессов).

Процесс термообработки стекол, предназначенных для получения на их основе химически устойчивых ситаллов, следует вести путем направленной ликвации и направленной кристаллизации.

#### Л и т е р а т у р а

1. Исследование в области получения ситаллов с повышенными термохимическими свойствами / А.А.Врубель, А.К. Бабосова, Л.А. Жунина, Н.П.Гришина. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып.3, с. 209.
2. Кислотоустойчивость цирконийсодержащего пироксенового стекла ПЦ-10 и продуктов его кристаллизации / Л.А. Жунина, Г.Г.Скрипко, Н.П. Гришина и др. - Изв. АН СССР. Сер. "Неорган. мат-лы", 1971, т.УП, №11, с.2053.
3. Безбородов М.А. Химическая устойчивость силикатных стекол. - Минск, 1972.
4. Государственный стандарт. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения химической стойкости. ГОСТ 10134-62. Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров Союза ССР.
5. Мазурин О.В. Ликвационные явления в стеклах. -Л., 1969, с.31.
6. Гришина Н.П., Врубель А.А., Одельская И.Н. Комплексное исследование химической устойчивости стекла в системе  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$  и продуктов его термообработки. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып.3, с. 199.
7. Исследование химической устойчивости цинксодержащих пироксеновых составов стекол / Л.А.Жунина, Н. П. Гришина,