

валентности). Электропроводность полученных материалов имеет также смешанный характер. Однако по сравнению со стеклами доля электронной составляющей проводимости несколько выше.

Л и т е р а т у р а

1. Зерцалова И.Н., Файнберг Е.А., Гречаник Л.А. О характере изменения энергии активации и объемной электропроводности твердых стекол в связи с механизмами переноса тока. - В сб.: Электрические свойства и строение стекла. М., 1964, с. 30-35. 2. Мюллер Р.Л. Электропроводность стеклообразных веществ. - Л., 1968, с. 187. 3. Машкович М.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. - М., 1969. - 142 с.

УДК 666.01:666.293

А.А.Зайцев, канд.техн.наук, доц.,
В.И.Никитин, канд.техн.наук, доц.,
Г.И.Горбунова, инж. (Брестск.инж.-строит.ин-т)

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ СТЕКОЛ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Химическая устойчивость стекол и эмалей при температурах свыше 200-250°C привлекает все большее внимание в связи с растущими требованиями к свойствам материалов [1-2]. Однако данные об устойчивости стекол, близких по составу к промышленным кислотоупорным эмалям, немногочисленны, а роль ряда компонентов недостаточно ясна, что затрудняет проектирование рациональных составов покрытий.

В этой связи нами изучено четыре серии стекол с компонентами, обычно входящими в эмалевые покрытия. В каждой из серий три компонента переменные. За основу была выбрана система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SnO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, в которой Na_2O замещалась на Li_2O , K_2O , SrO , а SiO_2 - на CaO , SrO , ZrO_2 , SnO_2 . Это позволило изучить изменение свойств стекол в сравнительно широких пределах содержания компонентов, что необходимо для создания оптимальных практических составов кислотоупорных эмалей, устойчивых при повышенных температурах эксплуатации.

Кислотоустойчивость стекол определяли по ранее описанному методу [2]. Плавкость (растекаемость), характеризующую об-

ратную величину относительной вязкости, изучали методом растекания капли [3]. Температура определения равнялась 900°C, время растекания - 15 мин.

С использованием математических методов планирования эксперимента на диаграммах "Состав - свойство" исследовано изменение кислотоустойчивости Y_1 (кг/см²) и растекаемости Y_2 (мм) эмалевых стекол. Построены модели, адекватно описывающие результаты опытов.

Для стекол серии $\text{LiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в качестве переменных выбрано процентное содержание трех оксидов (факторов): $X_1 - \text{Na}_2\text{O}$; $X_2 - \text{SrO}$; $X_3 - \text{LiO}_2$. Процентное содержание указанных факторов варьировалось в эксперименте в следующих пределах: X_1 от 5 до 13; X_2 от 2,5 до 10,5; X_3 от 0 до 8. Содержание других факторов было постоянным ($\text{Na}_2\text{O} - 13,0$; $\text{CaO} - 2,5$; $\text{CaF}_2 - 2,5$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 3,0$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,5$; $\text{ZrO}_2 - 2,0$; $\text{SnO}_2 - 3,0$; $\text{SiO}_2 - 69,0$). Переход от натуральных значений факторов X к кодированным X ($0 \leq X \leq 1$) произведен по следующим соотношениям:

$$X_1 = \frac{X_1 - 5}{13 - 5}; \quad X_2 = \frac{X_2 - 2,5}{10,5 - 2,5}; \quad X_3 = \frac{X_3}{8}.$$

Матрица планирования и результаты опытов представлены в табл. 1.

При определении среднего значения кислотоустойчивости Y_1 каждый опыт повторялся трижды, а среднего значения растека-

Т а б л. 1. Матрица планирования и результаты опытов

Номер опыта	Кодированное значение факторов			Средняя оценка	
	X_1	X_2	X_3	кислотоустойчивость Y_1 , мг/см ²	растекаемость Y_2 , мм
1	1	0	0	1,41	26,5
2	0	1	0	0,94	14,3
3	0	0	1	1,52	45,9
4	0,5	0,5	0	1,17	22,7
5	0,5	0	0,5	1,31	37,1
6	0	0,5	0,5	1,29	29,0
7	0,5	0,25	0,25	1,27	29,6
8	0,25	0	0,75	-	41,7
9	0,75	0	0,25	-	32,0
10	0,75	0,25	0	-	25,2
11	0,25	0,75	0	-	19,1
12	0	0,75	0,25	-	21,4
13	0,25	0,5	0,25	-	26,1
14	0,25	0,25	0,5	-	33,6

емости Y_2 - дважды. С помощью критерия Кохрина проверена однородность дисперсий отдельных опытов и затем определена дисперсия воспроизводимости $S^2\{y_1\} = 0,001627$ и $S^2\{y_2\} = 0,861$.

По данным шести первых опытов (см. табл. 1) были получены модели:

$$\begin{aligned} Y_1 &= 1,41X_1 + 0,937X_2 + 1,517X_3 - 0,026X_1X_2 - \\ &- 0,602X_1X_3 + 0,264X_2X_3; \\ Y_2 &= 26,47X_1 + 14,3X_2 + 45,9X_3 + 9,23X_1X_2 + \\ &+ 3,46X_1X_3 - 4,4X_2X_3. \end{aligned} \quad (3)$$

Оценка адекватности этих моделей производилась по критерию Стьюдента с использованием данных опытов № 7-14 (см. табл. 1). С вероятностью 0,95 можно утверждать, что модели (2) и (3) адекватно описывают результаты экспериментов. По уравнениям (2) и (3) были построены линии равного уровня кислотоустойчивости Y_1 и растекаемости Y_2 (рис. 1).

Аналогичным образом выполнены исследования и для остальных серий стекол.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что кислотоустойчивость изученных стекол при температуре 260°C в определенной степени зависит и от их химического состава. Из хода кривых равной кислотоустойчивости стекол системы с переменным содержанием Li_2O , Na_2O , SrO (см. рис. 1) следует: с увеличением содержания SrO они становятся заметно устойчивее. В стеклах с низкой концентрацией щелочных оксидов (или при полном их отсутствии) потеря массы примерно в 1,5 раза меньше по сравнению с составами, в которых низко (или полностью отсутствует) содержание SrO . Влияние LiO и Na_2O на устойчивость стекол оказывается почти одинаковым.

Растекаемость стекол этой серии изменяется в широких пределах (15-43 мм). Причем флюсующее действие Li_2O более существенно, чем Na_2O . Так, для достижения равной плавкости в ряде случаев необходимо вводить Na_2O в два раза больше по сравнению с Li_2O .

Исследование серии стекол с переменным содержанием Li_2O , Na_2O , K_2O подтвердило, что вид оксида щелочного металла не оказывает значительного влияния на коррозионную стойкость. Заметна лишь тенденция к некоторому уменьшению потерь массы при наличии до 6-8% Li_2O взамен Na_2O . Вместе с тем растекаемость стекол этой серии находится в пределах 21-45 мм. При этом Li_2O оказывается наиболее интенсивным плавнем (рис. 2).

Сложнее ход кривых равной кислотоустойчивости серии сте-

кол с переменным содержанием CaO , SrO , SiO_2 (рис. 3). При этом потери массы изменяются в более широких пределах (1–2 мг/см²). Определяющее влияние на кислотоустойчивость в этом случае оказывает SiO_2 . С уменьшением концентрации последней кислотоустойчивость закономерно снижается. Вместе с тем в стеклах с содержанием SiO_2 более 68–70% заметное воздействие на повышение кислотоустойчивости оказывают ок-

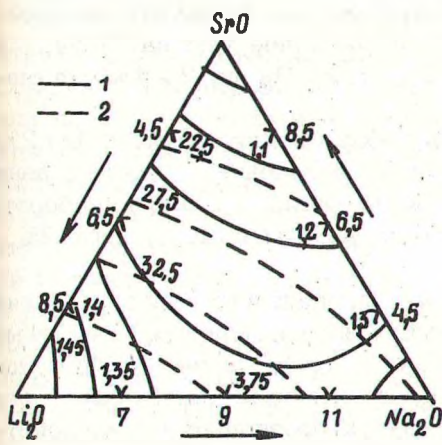


Рис. 1. Кислотоустойчивость и плавкость стекол серии с переменным содержанием Li_2O , Na_2O , SrO :
1 – кислотоустойчивость; 2 – плавкость.

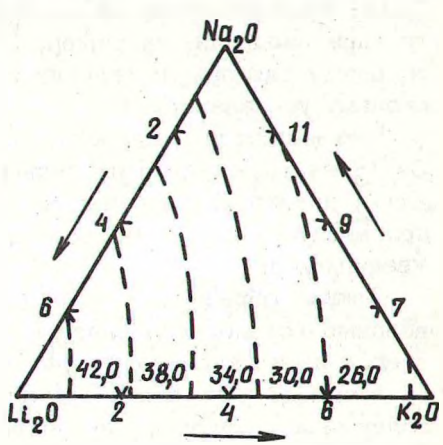


Рис. 2. Плавкость стекол серии с переменным содержанием Li_2O , Na_2O , K_2O . Состав (мас. %) см. на рис. 1.

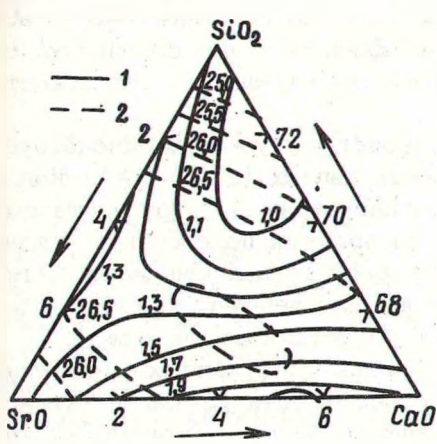


Рис. 3. Кислотоустойчивость и плавкость стекол серии с переменным содержанием CaO , SrO , SiO_2 :
1 – кислотоустойчивость; 2 – плавкость.

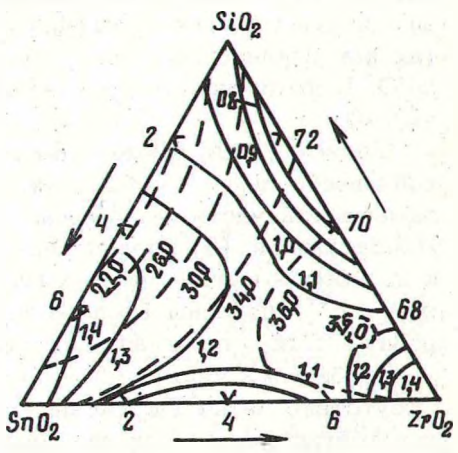


Рис. 4. Кислотоустойчивость и плавкость стекол серии с переменным содержанием ZrO_2 , SnO_2 , SiO_2 .
Усл. обозначения см. на рис. 3.

сиды кальция и стронция. Действие SrO в этом отношении слабее. Заметных различий по влиянию на плавкость между оксидами Ca и Sr не наблюдается.

Исследование стекол системы с переменным содержанием SrO_2 , SnO_2 , SiO_2 показало, что введение SnO_2 и SrO_2 неодинаково сказывается на изменении их коррозионной стойкости (рис. 4). При частичном последовательном замещении SiO_2 на SnO_2 происходит закономерное уменьшение кислотоустойчивости (при введении, например, 6% SnO_2 более чем на 50%), в то время как при замещении SiO_2 на ZrO_2 до 2-4% она несколько увеличивается.

Что касается плавкости, то в небольших количествах (до 2%) ZrO_2 ее улучшает. При дальнейшем увеличении содержания ZrO_2 плавкость практически не изменяется. SnO_2 , наоборот, при введении до 2% плавкость несколько уменьшает, выше 2% — увеличивает.

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые установлено влияние важнейших компонентов эмалевых стекол на их кислотоустойчивость при температуре 260°C . Определяющую роль при этом играет кремнезем: чем больше его содержание в целом, тем меньшему коррозионному воздействию подвергаются исследованные стекла. Вместе с тем при определенных условиях щелочноземельные оксиды в этом отношении даже могут конкурировать с кремнеземом. Очевидно, они способствуют уплотнению поверхности кремнеземистой пленки, как это было обнаружено ранее для других условий, в частности при воздействии воды [4]. Целесообразно введение 4-6% CaO , так как влияние последнего более эффективно по сравнению со SrO . К тому же это дает возможность улучшить плавкость эмалей.

То, что ZrO_2 может способствовать улучшению кислотоустойчивости лишь в небольших концентрациях (до 3-4%), когда замещается часть кремнезема, согласуется с результатами Л.З.Засухиной [5], полученными на простых по составу стеклах и для более низкой температуры кислой среды. Очевидно, катионы Zr^{4+} способны входить в пространственную кремнекислородную сетку, повышая коррозионную устойчивость стекла.

Необычным является поведение оксидов щелочных металлов. Отсутствие четко выраженной закономерности изменения кислотоустойчивости стекол от силы поля щелочного катиона [2], как это характерно для обычных условий испытания, свидетельствует о том, что степень связности щелочных катионов в этом случае не играет заметной роли. С точки зрения увеличения

технологичности эмалевых покрытий, часть щелочных оксидов целесообразно вводить соединениями лития.

Полученные результаты исследований дают возможность синтезировать оптимальные составы стекол и эмалевых покрытий, наиболее устойчивые в кислых средах при высокой температуре.

Л и т е р а т у р а

1. Плющ О.Б., Надутый А.И. Перспективы развития конструкций эмалированного химического оборудования. - В сб.: Основные направления конструирования и технологии изготовления аппаратуры с химически устойчивыми и жаропрочными покрытиями. Киев, 1970, вып. 3, с. 3-7.
2. Зайцев А.А., Бедношея В.Я., Ходский Л.Г. Химическая устойчивость стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{SiO}_2$. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1975, вып. 4, с. 91-99.
3. Технология эмали и эмалирование металлов / В.В.Варгин и др. - М., 1965, с. 26.
4. Ботвинкин О.К., Тарасов Б.В. Исследование химической устойчивости стекла в гидротермальных условиях для получения водоуказательных стекол котлов высокого давления. - Бюл. ВНИИстекала. М., 1953, № 3.
5. Засухина Л.З. Влияние окислов типов R_2O_3 и RO_2 и фтора на устойчивость стекла к растворам минеральных кислот при высокой температуре и давлении. - В сб.: Исследование в области химии силикатов и окислов. М.-Л., 1965, с. 96-101.

УДК 666.295

С.А.Гайлевич, ст. науч. сотр.,
З.В.Апанович, асп. (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ *

Цель настоящей работы - получение легкоплавких блестящих глазурей для облицовочной керамики с пониженной температурой политого обжига. Главной тенденцией совершенствования керамического производства является снижение температуры и продолжительности обжига. Форсированные режимы обжига обусловили постановку новых, еще не решенных задач [1] в области получения покрытий на различных видах керамических изделий.

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