

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НА ХИМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ

Синтез новых стекол с заданными параметрами их свойств должен основываться на знаниях их зависимостей от состава и строения.

Разными авторами разработаны методы расчета физических и термофизических характеристик силикатных и фосфатных стекол по их составу [1–5; 21], базирующиеся в основном на принципе аддитивности влияния отдельных компонентов на свойства.

Химическая устойчивость стекол находится в более сложной зависимости от их химического состава [7] и не подчиняется правилам аддитивности. Оценивать устойчивость стекол к действию кислоты было предложено сначала для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ по их коэффициенту кислотности K , представляющему катионное отношение @кислов кремния к сумме окислов остальных металлов [8–9]. Затем оценивалась устойчивость к действию кислоты и щелочей для более широкого состава стекол по их модулям кислотности M_K и основности M_O [10], выражающим соответственно отношение количества катионов кислотных окислов к количеству катионов, проявляющих в стекле основные свойства, и наоборот. Как показали расчеты, проведенные в разных системах, кислотостойкие стекла характеризуются модулем кислотности более 1, 2, т.е. при достижении достаточно полного экранирования катионов, проявляющих в стекле основные свойства, катионами кислотных окислов. Уменьшение M_K стекол ниже 1 приводит к интенсивному снижению кислотоустойчивости вплоть до полного разрушения их кислотой [8–14].

В настоящей работе сделана попытка установить зависимость химической устойчивости некоторых силикатных стекол от их состава и строения.

Исследование выполнялось в системе $\text{MgO}-\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Химическая устойчивость определялась порошковым способом к действию воды, 1 н HCl и 1 н NaOH . Все изученные стекла оказались устойчивыми против действия воды. При изучении водоустойчивости стекол выяснилось, что потери массы порошка составили сотые доли процента. Результаты исследования кислото- и щелочеустойчивости опытных стекол показаны на рис. 1. Как следует из рисунка, кислотоустойчивость стекол увеличивается при повышении в них содержания окиси кремния и снижении количества остальных окислов. Это также подтверждает высказанное ранее мнение о том, что устойчивость

стекло к кислоте может характеризоваться их модулем кислотности M_K . Графическое изображение результатов изучения кислотоустойчивости стекол и их модуля кислотности показало (рис. 2), что взаимосвязь между этими характеристиками такая же, как и для стекол других систем [11–14]. Увеличение M_K сопровождается также повышением кислотостойкости стекол.

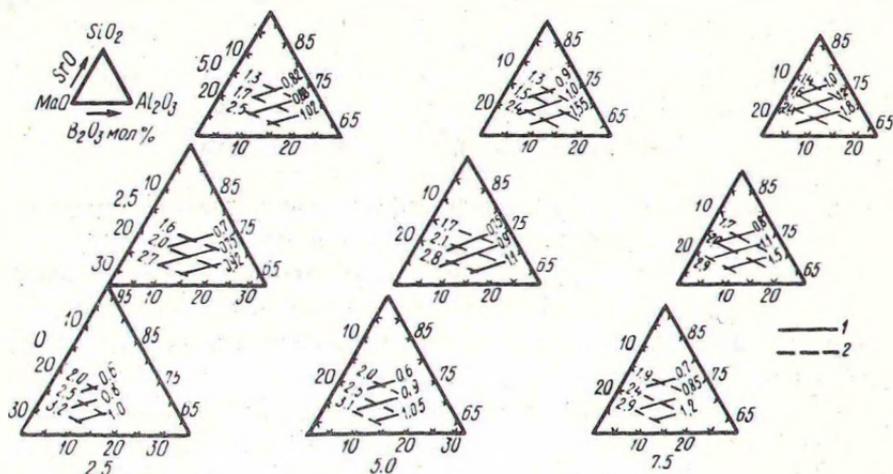


Рис. 1. Химическая устойчивость стекол системы $MgO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, мол. %:
1 – кислотоустойчивость; 2 – щелочестойчивость.

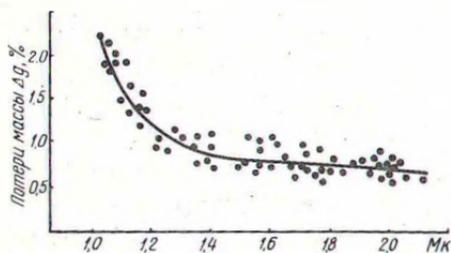


Рис. 2. Зависимость кислотоустойчивости стекол системы $MgO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ от модуля кислотности.

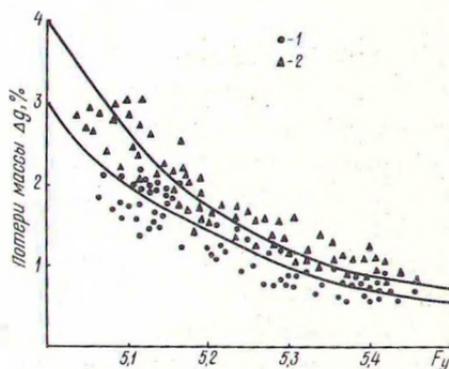


Рис. 3. Зависимость кислотоустойчивости (1) и щелочестойчивости (2) от силы связанности структурного каркаса F_y стекол системы $MgO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$.

Анализ полученных данных и результатов исследований, выполненных в других силикатных системах [11–14], позволил установить количественную зависимость между кислотостойкостью силикатных стекол и их модулем кислотности:

$$\Delta g_{\text{к}} = \frac{1}{(M_{\text{к}} - 0,3)^3}$$

где $\Delta g_{\text{к}}$ — потери массы стекла в процентах при определении кислотостойкости; $M_{\text{к}}$ — модуль кислотности.

Установить надежные зависимости щелочестойчивости изученных стекол от их модуля кислотности или основности не удалось. По-видимому, устойчивость стекол разрушающему действию щелочей и кислот может определяться их структурно-энергетическими характеристиками — средним фактором связанности (разветвленности) Y и силой связанности их структурного каркаса F_y [15], которые находятся в определенной взаимосвязи с некоторыми свойствами стекла [15–20].

Найдено, что щелочестойкость стекол повышается при увеличении фактора связанности их структуры, и после достижения значения $Y \geq 3,5$ стекла становятся щелочестойкими (потери массы не превышают 1%). Для таких стекол характерно каркасно-слоистое строение [17] с преимуществом каркасной составляющей. Они устойчивы не только к разрушающему действию щелочей, но и кислот, и воды.

Известно, что кварцевое стекло, характеризуемое значением $Y = 4$, обладает высокой устойчивостью по отношению ко всем указанным реагентам.

На рис. 3 выражена зависимость щелочестойчивости и кислотоустойчивости изученных стекол от силы связанности их структурного каркаса F_y . И кислото- и щелочестойчивость стекол повышается при увеличении F_y . Эта взаимосвязь между указанными характеристиками стекол достаточно хорошо описывается следующим общим уравнением: $\Delta g = \frac{1}{(F_y - A)^3}$, которое для

оценки кислотоустойчивости стекол системы $\text{MgO}-\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ приобретает вид $\Delta g = \frac{1}{(F_y - 4,3)^3}$, и для щелочестойчивости $\Delta g_{\text{щ}} =$

$$\frac{1}{(F_y - 4,37)^3}$$

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных, полученных по приведенным выше формулам, показало их хорошую сходимость. В связи с этим полученные зависимости, по-видимому, можно использовать для прогнозирования химической устойчивости при синтезе новых стекол.

Л и т е р а т у р а

1. Д и п о в А.А. Расчет оптических свойств, плотности и коэффициента расширения силикатных стекол по их составу. — Докл. АН СССР, 1949, т. 69, № 6, с. 841–844.
2. Д о м к и н а Л.И. Новая система расчета коэффициента термического расширения силикатных стекол. — Стекло и керамика, 1960, № 10, с. 5–11.
3. Щ а в е л е в О.С. Исследование зависимости термических свойств стекла от его химического состава. —

Дис. ... канд.техн.наук. — Л., 1966. 4. Тыкачинский И.Д. Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. — М., 1977. 5. Щавелев О.С., Бабкина В.А. Система расчета оптических и термооптических свойств фосфоритных стекол по их химическому составу. — Физика и химия стекла, 1977, т.3, №5, с.519—523. 6. Нопошина А.А., Сергеев Н.Н. Расчет коэффициента термического расширения силикатных стекол по их структурно-энергетическим показателям. — Физика и химия стекла, 1979, т.5, №4, с. 431—437. 7. Безбородов М.А. Химическая устойчивость силикатных стекол. — Минск, 1972. 8. Ермоленко Н.Н., Калечиц А.К. Исследование системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO—Na}_2\text{O—B}$ сб.: Исследование новых стеклообразных систем и стекол на их основе. Минск, 1967, с.34—35. 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. Некоторые вопросы исследования стеклообразных систем и синтеза новых стекол. — Тез. докл. к Всесоюзн. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". — М., 1971, с. 3—5. 11. Карпович Е.Ф., Дятлова Е.М. Исследование химических свойств стекол системы $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO}$. — Там же, с. 142—145. 12. Фаргер Н.Э. Синтез и исследование тарных стекол на основе сырьевых материалов Туркменской ССР. — Дис. ... канд.техн.наук. — Минск, 1973. 13. Ермоленко Н.Н., Михалевич В.Г., Дятлова Е.М. 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, 1975, вып. 4, с. 3—8. 14. Ермоленко Н.Н., Пущкаров Н., Манченко З.Ф. Изследване химичната устойчивост на стъклата от системата $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO—MnO}$. — Строителни Материали и Силикатна Промышленность. — София, 1979, № 2, с. 25—27. 15. Ермоленко Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры—В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, с. 3—9. 16. Ермоленко Н.Н., Манченко З.Ф., Дятлова Е.М. Некоторые общие зависимости свойств стекол системы $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ и $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—MgO}$ от их состава: Тез. докл. к Всесоюзн. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". — М., 1971, с. 135—137. 17. Ермоленко Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, с. 5—12. 18. Шамкаловиц В.И., Ермоленко Н.Н. О связи диаграммы состояния с вязкостью и формовочными свойствами расплавов системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO}$. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 3, с. 13—24. 19. Манченко З.Ф. Исследование системы $\text{BaO—PbO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ с целью синтеза легкоплавких стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1978, вып. 7, с. 18—24. 20. Самуйлова В.Н., Манченко З.Ф. Синтез и исследование свойств висмутсодержащих легкоплавких стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1978, вып. 7, с. 18—24. 21. Winkelmann A. und Schott O. Über die elastität und über die Zug und Druckfestigkeit verschiedener neuer gläser in ihrer Abhängigkeit von der Chemischen Zusammensetzung. Annalen der Physik und Chemie. Leipzig, 1894, Bd,51, S.727—729.