

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ ПИРОКСЕНОвого СОСТАВА

С целью получения химически устойчивых ситаллов было проведено исследование кинетики коррозии цинксоодержащих стекол системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--ZnO--Na}_2\text{O}$ и продуктов их кристаллизации, полученных в пределах нагревания от 750 до 1050 °С в течение 2 ч [1]. Кинетика коррозии изучалась зерновым методом в 1 н растворах минеральных кислот H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 и в органической уксусной кислоте CH_3COOH , затем оценивалась по потере массы (в %). Продолжительность обработки образцов в кислых растворах составляла 1,3,6,8,10 и 14 ч. Были привлечены рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия, изучался состав фильтрата.

Исследование показало, что изменение химической устойчивости цинксоодержащих стекол и продуктов их кристаллизации, а также состава фильтрата в 1 н растворах различных кислот по мере повышения температуры термообработки свидетельствуют о сложности протекающих процессов (рис. 1). При этом весьма существенную роль играют структурные перестройки, происходящие в стекле в процессе его ситаллизации.

Изучение механизма коррозии исследуемых стекол в различных средах по мере их термообработки, анализ изменения химической устойчивости образцов в зависимости от температуры кристаллизации и изменения состава фильтрата позволили выявить структурные превращения в процессе ситаллизации и сделать предположение о составе остаточной стеклофазы в продуктах кристаллизации стекла.

Как видно из рис. 1 и 2, характер кривых зависимости потерь массы образцов от температуры термообработки аналогичен. Термообработка стекла при 750 °С приводит к увеличению потерь массы образцов в различных кислотах (см.рис.1). Это связано, по-видимому, с раслаиванием стекла на две-

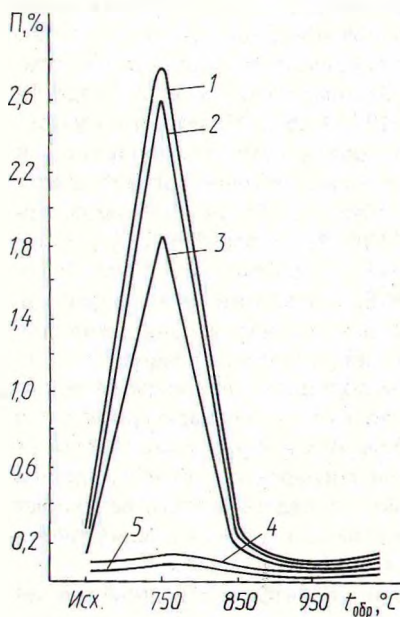


Рис. 1. Зависимость химической устойчивости цинксоодержащего стекла от температуры термообработки в 1 н растворах кислот в течение 1 ч:

- 1 — H_2SO_4 ; 2 — HCl ; 3 — HNO_3 ;
4 — H_3PO_4 ; 5 — CH_3COOH .

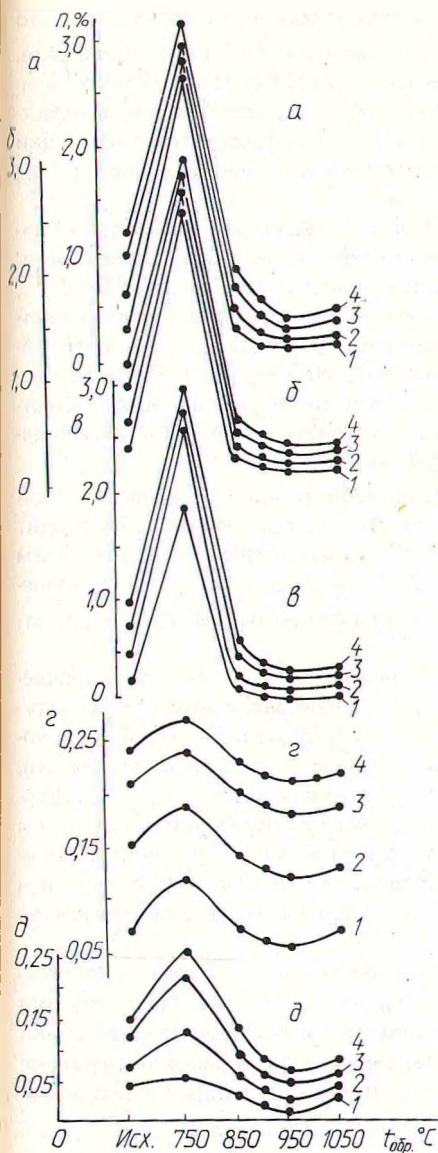


Рис. 2. Зависимость потери в весе (%) цинксодержащего стекла от температуры термообработки в 1 н растворах кислот в течение 1 ч (1); 3 ч (2); 6 ч (3); 10 ч (4), а — H_2SO_4 ; б — HCl ; в — HNO_3 ; г — H_3PO_4 ; д — CH_3COOH .

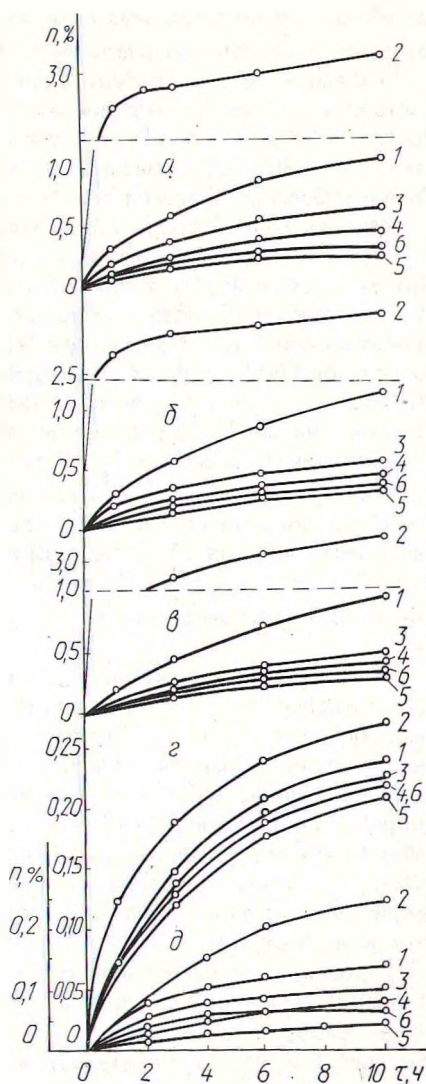


Рис. 3. Изменение кислотоустойчивости цинксодержащего стекла и продуктов его кристаллизации от времени кислотной обработки:

1 — исх. закаленное цинксодержащее стекло, 2 — 750, 3 — 850, 4 — 900, 5 — 950, 6 — 1050 °С. а — H_2SO_4 ; б — HCl ; в — HNO_3 ; г — H_3PO_4 ; д — CH_3COOH .

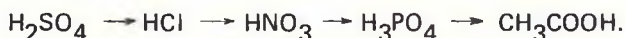
фазы, одна из которых неустойчива к кислотам и обогащена Ti^{4+} и Al^{3+} , что приводит к резкому возрастанию содержания ионов Al^{3+} и Ti^{4+} в фильтрате. При повышении температуры кристаллизации до $850^{\circ}C$ кислотоустойчивость образцов резко увеличивается, потери массы образцов в кислых растворах снижаются, что объясняется выделением в процессе кристаллизации стекол при $850^{\circ}C$ пироксеновой фазы, устойчивой к действию кислот [1], обнаруживаемой рентгенофазовым анализом.

Минимальные потери массы имеют место у образцов, термообработанных при $900-950^{\circ}C$, в результате высокой степени закристаллизованности. При этих температурах в фильтрате не обнаружены ионы Ti^{4+} , Zn^{2+} и Ca^{2+} , что, по-видимому, связано с их вхождением в решетку кислотоустойчивой пироксеновой фазы. Однако при максимальной закристаллизованности образцов при $950^{\circ}C$ в фильтрате содержатся ионы Na^{+} , Mg^{2+} , Si^{4+} . На основании этого можно предположить, что остаточная стекловидная фаза, существенно влияющая на кислотоустойчивость стеклокристаллического материала, обогащена оксидами SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Na_2O .

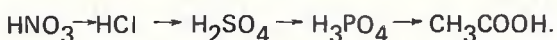
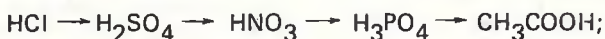
Характер кривых, результаты рентгенофазового анализа и электронной микроскопии дают возможность предположить, что при $1050^{\circ}C$ происходит перекристаллизация пироксеновой фазы с преимущественным выделением магнийсодержащей фазы (по-видимому, $MgSiO_3$), что приводит к уменьшению MgO в остаточной стеклофазе и к исчезновению ионов Mg^{2+} в фильтрате.

Ход кинетических кривых (см. рис. 3) показывает, что скорость процессов на первых стадиях кислотной обработки возрастает, а затем носит затухающий характер, т.е. в начале взаимодействия образцов с кислотой происходят, вероятно, процессы гидролиза стекла и продуктов его термообработки, сопровождающиеся более интенсивным разрушением материала; скорость коррозии при этом максимальна. Образовавшиеся на поверхности продукты реакции приводят к формированию защитного слоя гидратированного кремнезема, препятствующего дальнейшему процессу гидролиза в глубь стекла, и закристаллизованных образцов, способствуя тем самым резкому снижению скорости коррозии.

Показано, что наибольшее разрушающее действие на изучаемые цинксо-держащие пироксеновые стекла и продукты их кристаллизации оказывает серная кислота, наименьшее — уксусная при одной и той же концентрации (см. рис. 1, 2, 3). Изучаемые однонормальные кислоты по мере уменьшения их разрушающего действия на цинксо-держащие, как и на цирконийсодержащие стекла [2], можно расположить в следующий ряд:



По убыванию величин константы диссоциации и степени диссоциации кислоты располагаются, соответственно, в ряды:



Как показали результаты исследований (см. рис. 1,2,3), кислотоустойчивость изученных образцов в серной кислоте ниже, чем в соляной и азотной. Следовательно, интенсивность кислотного разрушения определяется не только концентрацией ионов H^+ , но и природой аниона кислоты. Весьма существенное влияние оказывают подвижность, скорость диффузии ионов. Подвижность сульфат-аниона выше, чем анион-хлорида и анион-нитрата, поэтому ионы сульфата будут перемещаться с большей скоростью, быстрее достигать поверхности образца и оказывать разрушающее действие.

Вместе с тем расчеты константы скорости реакции взаимодействия образцов с агрессивной средой показали, что процесс кислотной коррозии протекает быстрее в растворах HCl и HNO_3 . Это связано, очевидно, с тем, что ионов в растворе серной кислоты при одной и той же взятой концентрации больше, чем в растворах азотной и соляной кислот. В начальный период серная кислота оказывает большее разрушающее действие на стекло и продукты его кристаллизации. Затем, по мере взаимодействия стекла с агрессивной средой, в растворе накапливается больше продуктов реакции, следовательно, количество частиц в растворе увеличивается и движение одних частиц препятствует движению других частиц, что должно вызвать уменьшение скорости кислотной коррозии на последующих стадиях процесса. Этим можно, очевидно, объяснить и тот факт, что иногда наблюдается более сильное разрушающее действие на стекла азотной или соляной кислот.

Таким образом, при определении такого важного свойства стекла, как химическая устойчивость, необходимо изучать длительное воздействие химических реагентов, т.е. кинетику коррозии.

Анализ полученных экспериментальных данных (см. рис. 1,2) дает возможность также полагать, что химическая устойчивость стекол и продуктов их кристаллизации зависит от характера ликвации [3]. При лабиринтообразной форме ликвационных областей химическая устойчивость резко снижается в результате открытых микроканалов и вхождения в них химических реагентов. Поэтому при выборе исходных составов стекол с целью получения химически устойчивых ситаллов следует считать целесообразным направлять ликвационный процесс в стекле при его нагревании до кристаллизации таким образом, чтобы в ликвационные капли были заключены компоненты стекла, обладающие пониженной химической устойчивостью, а матрица стекла обогащена компонентами с высокой коррозионной устойчивостью.

Таким образом, процесс термообработки цинксодержащего стекла пироксенового состава с целью получения на его основе химически устойчивого ситалла следует вести путем направленной ликвации и кристаллизации стекла. Систематическое комплексное исследование механизма коррозии стекла в процессе кристаллизации показало, что процесс этот зависит от характера структуры образцов (ликвационной, кристаллизационной), количества, размеров и распределения кристаллических образований пироксеновой фазы, обогащения или обеднения остаточной стеклофазы химически устойчивыми составляющими (ZnO , TiO_2 и др.), характера и вида химического реагента и других факторов. Исследование механизма коррозии стекла в процессе кристаллизации, химических свойств, содержания ионов в фильтрате показало, что состав стекла, подбор кристаллической фазы в стеклокристаллическом

материале, разработка режима, обеспечивающего определенное структурное состояние продуктов термообработки стекла, степень и характер ликвации, использование химических критериев (концентрация ионов H^+ и OH^- , подвижность ионов, природа анионов и катионов и др.) могут позволить проектировать составы силикатных стекол и ситаллов с заданной химической устойчивостью по отношению к определенным химическим реагентам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез и исследование цинксодержащих пироксеновых ситаллов/А.А. Врубель, Л.А. Жунина, Н.П. Гришина, Л.Г. Дащинский. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 3, с. 235—241. 2. Механизм кислотной коррозии цирконийсодержащего стекла и продуктов его термической обработки/Н.П. Гришина, А.К. Бабосова, Л.А. Жунина, Г.Г. Скрипко. — В сб.: Прогресс техник. и строит. стекла. Саратов, 1972, вып. 2, с. 33—40. 3. Мазурин О.В. Исследование физических и химических свойств ликвирующих стекол как метод изучения их структуры. — В кн.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969, с. 30—35.

УДК 666.762

Н.М. БОБКОВА, докт. техн. наук,
Е.М. ДЯТЛОВА, канд. техн. наук,
В.Н. САМУЙЛОВА, канд. техн. наук,
Т.Н. ЮРКЕВИЧ (БТИ)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$

Проблема синтеза огнеупорных материалов с высокой термостойкостью и огнеупорностью является в настоящее время актуальной. Весьма перспективна для этой цели система $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ [1]. Образование в данной системе таких кристаллических фаз, как муллит и тиалит, является предпосылкой получения огнеупорных материалов с низким температурным коэффициентом линейного расширения и огнеупорностью не ниже $1500^\circ C$.

Данное исследование предпринято с целью изучения влияния температуры спекания на фазовый состав и некоторые свойства материалов системы $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ в области кристаллизации муллита и тиалита.

В качестве сырьевых материалов использовались глина Веселовского месторождения, глинозем технический и диоксид титана.

Образцы для изучения свойств материала изготавливались методом пресования из масс с влажностью 8—10 % при давлении 12—15 МПа. Температура обжига образцов изменялась от 1350 до $1440 \pm 10^\circ C$. Физико-химические свойства их изучались по стандартным методикам [2].

Были изучены водопоглощение и кажущаяся плотность образцов в зависимости от температуры обжига. Как видно из рис. 1, кажущаяся плотность образцов находится в пределах $1,99-2,3 \text{ кг/м}^3 \cdot 10^3$ и зависит от температуры обжига и химического состава масс, т.е. от положения их на диаграмме состояния системы $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$. Самые низкие значения водопоглощения 7 % и самые высокие значения кажущейся плотности достигаются у образ-