

ИССЛЕДОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ КОРРОЗИИ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА И ПРОДУКТОВ ЕГО КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Химическая устойчивость стекол и ситаллов является одним из основных физико-химических свойств, так как обуславливает использование указанных материалов в различных отраслях промышленности. Вместе с тем вопросы щелочеустойчивости стекол в процессе кристаллизации в настоящее время еще мало изучены. В отношении влияния действия щелочных растворов одновалентных металлов в литературе имеются противоречивые мнения [1].

Несмотря на условность понятия "константа электролитической диссоциации" в применении к сильным электролитам, последние качественно характеризуют химическую активность разных гидроксидов в реакциях, протекающих с участием ионов гидроксидов. Поэтому растворы одновалентных гидроксидов в эквивалентных концентрациях при равных температурах, казалось бы, можно расположить по степени воздействия на стекла в ряд $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$ -- соответственно величинам констант диссоциации.

Однако, например, Хаббард и Риндерс [1] нашли, что по вызываемому разрушению электродного стекла гидроксиды разместились в последовательности: $\text{NaOH} > \text{LiOH} > \text{KOH}$.

Молчанов и Прихидько [1] пришли к выводу, что гидроксиды щелочных металлов располагаются в порядке уменьшения своего агрессивного действия на стекла: $\text{NaOH} > \text{KOH} > \text{LiOH}$.

Вессел Ганс показал, что для технических боросиликатных стекол наиболее агрессивными являются растворы NaOH , а растворы LiOH и KOH равных концентраций действуют на них в гораздо меньшей степени. Для полной характеристики устойчивости материала в условиях эксплуатации необходимо изучать длительное воздействие агрессивных реагентов на стекла и материалы, полученные на их основе.

В этой связи нами было проведено исследование кинетики щелочной коррозии цирконийсодержащего стекла ПЦ-10 [2] пироксенового состава $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2-(\text{R}_2\text{O}_3, \text{R}_2\text{O}, \text{TiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5)$ и продуктов его термообработки в однонормальных растворах гидроксидов одновалентных металлов KOH , NaOH , LiOH .

Кинетика щелочной коррозии изучалась зерновым методом как наиболее универсальным [3]. Фракция образца 0,25–0,5 мм кипятилась в данном химическом реагенте и оценивалась по потере в массе в процентах. Продолжительность щелочной обработки составляла 1, 3, 6, 10 ч. Изучались также состав фильтрата, рентгенофазовый и петрографический анализы, электронная микроскопия.

Изменение щелочеустойчивости исследуемого стекла в зависимости от температуры термообработки показано на рис. 1–3, а от времени воздействия щелочных реагентов на стекло и продукты его кристаллизации — на рис. 3.

В процессе исследования установлено, что при обработке цирконийсодержащих стекол щелочными растворами наблюдается некоторое понижение щелочеустойчивости по мере повышения температуры термообработки от 750 до 1150 °С. Однако общие потери в весе при одночасовой обработке (что предусмотрено ГОСТом на химическую устойчивость стекла и стеклокристаллического материала [4]) весьма невелики и составляют 0,08–0,4 % (см. рис. 1,2).

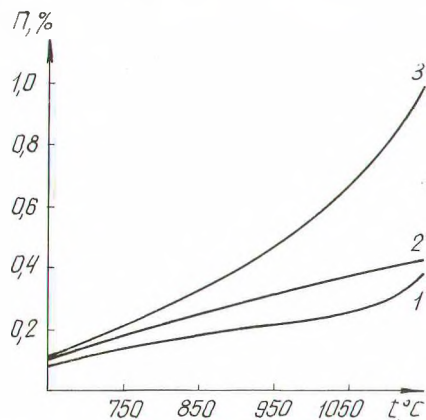


Рис. 1. Зависимость потери в массе цирконийсодержащего стекла в 1 н растворах гидроксидов в течение 1 ч от температуры термообработки.

Как показал анализ отработанных фильтратов, по мере повышения температуры термообработки уменьшается количество экстрагированных ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} . Ионы Ti^{4+} и Zr^{4+} в фильтрате вообще не обнаружены в результате вхождения их в кристаллическую решетку пироксена. Это подтверждается также данными рентгенофазового и петрографического анализа. Показатели преломления исходного и закристаллизованного при 1050 °С стекол резко различаются (1,588 и 1,576). Возможно, кроме пироксеновой фазы, формируются в небольших количествах и другие кристаллические фазы, в которые входят TiO_2 и ZrO_2 .

На рентгенограммах при 850 °С зафиксировано самостоятельное соединение, идентифицируемое нами как ZrTiO_4 . В связи с этим остаточная стекловидная фаза, в значительной степени определяющая химическую устойчивость стеклокристаллического материала, обогащена оксидами Na_2O , Li_2O , что способствует снижению ее устойчивости. В результате общая щелочеустойчивость продуктов кристаллизации снижается.

Закаленное цирконийсодержащее стекло ПЦ-10 оказалось более щелочеустойчивым, чем продукты его кристаллизации, что следует из указанных рисунков. Кинетические кривые коррозии в растворах гидроксидов для закаленного стекла лежат ниже, чем для образцов, термообработанных при 750, 850, 950, 1050 и 1150 °С (см. рис. 3). Это можно объяснить, очевидно, тем, что в процессе термообработки стекла формируются химически устойчивые кристаллические фазы, в которые входят ионы Zr^{4+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , в результате чего понижается устойчивость стеклофазы.

Повышение температуры до 950–1050 °С приводит к активной кристаллизации устойчивой пироксеновой фазы и образованию плотной стеклокристаллической структуры, в которой отдельные

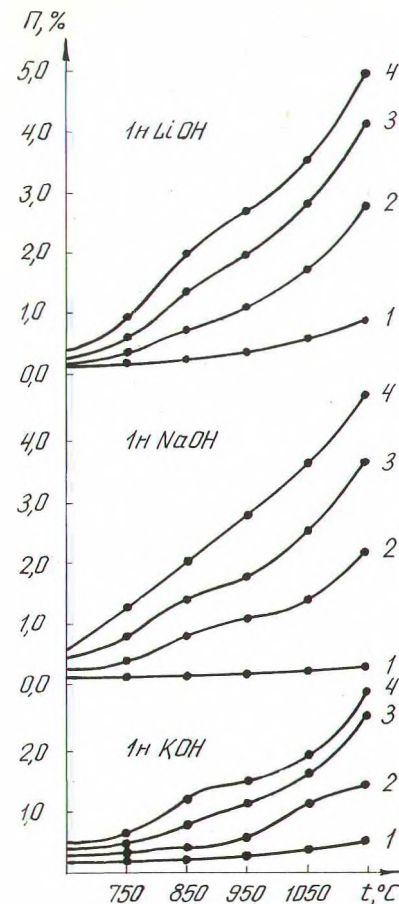


Рис. 2. Изменение щелочеустойчивости стекла ПЦ-10 в зависимости от температуры термообработки. Время выдержки образцов в 1 н растворах гидроксидов: 1 — 1 ч.; 2 — 3; 3 — 6; 4 — 10 ч.

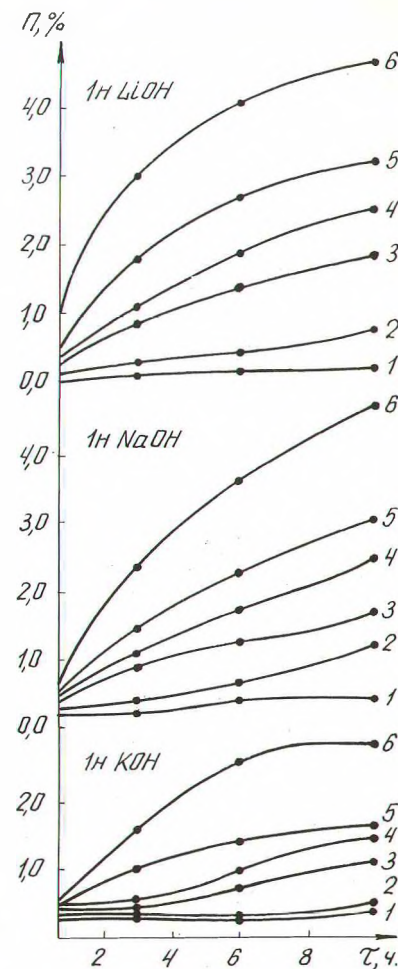


Рис. 3. Зависимость потери в массе стекла ПЦ-10 и продуктов его кристаллизации от времени щелочной обработки: 1 — исходное, закаленное стекло; 2 — 750 °С; 3 — 850; 4 — 950; 5 — 1050; 6 — 1150 °С.

кристаллические образования плотно сцементированы друг с другом небольшим количеством остаточной стеклофазы.

Данное исследование также показало, что изучаемые растворы гидроксидов одновалентных металлов одинаковой концентрации

и температуры по мере уменьшения их разрушающего воздействия на цирконийсодержащее стекло и продукты его кристаллизации можно расположить в следующий ряд: $\text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH}$ (см. рис. 1).

Очевидно, ионы Li^+ обладают большей энергией гидратации, которая зависит от электронной структуры иона, его заряда и радиуса. Ионы лития и калия, например, имеющие одинаковый заряд, но различные радиусы, будут создавать около себя неодинаковые электрические поля. Поле, возникающее вблизи ионов лития небольших размеров, будет более сильным, чем поле вокруг крупных ионов калия. Отсюда вытекает, что ионы лития гидратируются с выделением большей энергии, чем ионы калия.

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы. Интенсивность щелочной коррозии определяется не только концентрацией ионов гидроксидов. Весьма существенно влияет природа катионов, а следовательно, и природа щелочи. Более разрушающее действие оказывают растворы щелочей при одинаковой концентрации и температуре, катионы которых обладают, очевидно, большей энергией гидратации. Гидроксиды одновалентных металлов в порядке уменьшения агрессивного действия на цирконийсодержащее стекло и продукты его термообработки располагаются в последовательности $\text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Молчанов В.С., Прихидько Н.Е. Коррозия силикатных стекол щелочными растворами. — Изв. АН СССР. Сер. Неорг. хим., 1958, № 8. с. 801.
2. Кислотоустойчивость цирконийсодержащего пироксенового стекла ПЦ-10 и продуктов его кристаллизации/А.К. Бабосова, Л.А. Жунина, Г.Г. Скрипко, Н.П. Гришина. — Изв. АН СССР. Сер. Неорг. мат-лы. М., 1971, т. VII, № 11, с. 2053.
3. Безбородов М.А. Химическая устойчивость силикатных стекол. — Минск, 1972. — 304 с.
4. ГОСТ 10134-62 Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения химической стойкости.

УДК 660.01

С.Е. БАРАНЦЕВА, канд.техн.наук,
А.Г. СМОЛОНСКАЯ,
О.Н. БЕСКАРАЕВА (БТИ)

РАЗРАБОТКА БЕЛОЙ БЕСФТОРИСТОЙ ГЛАЗУРИ ДЛЯ БЫТОВОЙ КЕРАМИКИ

Задачей, решаемой настоящим исследованием, являлось получение бесфтористой белой глушеной глазури в системе $\text{SiO}_2\text{—ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_3\text{—CaO—R}_2\text{O}$ для бытовой керамики, имеющей пищевое назначение.

В настоящее время на ПО "Белхудожкерамика" используется