

УДК 666.01

Н.П.ГРИШИНА, канд.техн.наук (БГИНХ)

КИНЕТИКА КОРРОЗИИ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА И ПРОДУКТОВ ЕГО ТЕРМООБРАБОТКИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Изучению коррозии стекол и ситаллов посвящен целый ряд исследований. Вместе с тем процесс длительного воздействия щелочей на стекла и ситаллы в настоящее время мало изучен и поэтому представляет определенный практический и научный интерес. В литературе отсутствуют также кинетические данные о щелочной коррозии стекол в процессе их ситаллизации, в частности пироксеновых составов.

Установлено, что ZrO_2 оказывает самое благоприятное влияние на щелочеустойчивость силикатных стекол и эмалей разных составов [1-2].

В литературе [3] было проведено исследование щелочеустойчивости цирконийсодержащего стекла 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, полученных при 750, 850, 950, 1050 и 1150 °С в течение 4 ч. Щелочеустойчивость изучалась зерновым методом в однонормальных растворах гидроксидов одновалентных металлов KOH , NaOH , LiOH в течение 1, 3, 6 и 10 ч. Исследование показало, что изучаемые растворы этих гидроксидов равной концентрации и температуры по мере уменьшения их разрушающего действия на цирконийсодержащее стекло и продукты его термообработки расположились в ряд: $\text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH}$. Вместе с тем в отношении влияния действия на стекла растворов гидроксидов щелочных металлов в литературе имеются противоречивые сведения [4]. В этой связи нами по обобщенному кинетическому уравнению был проведен математический анализ результатов исследования [3] химической устойчивости в различных щелочных растворах цирконийсодержащего стекла пироксенового состава и продуктов его термообработки. Рассчитывались кинетический параметр n , константа уравнения k и константа скорости K [5].

Процесс химической коррозии стекла является гетерогенным, так как участвующие в реакции вещества находятся в различных фазах, а взаимодействие стекла с агрессивной средой протекает на границе раздела фаз.

Если определяющей стадией химической реакции является само химическое взаимодействие, то это означает, что реакция протекает в кинетической области. Если же определяющей стадией процесса является подвод реагирующего вещества в зону реакции за счет диффузии, то реакция протекает в диффузионной области.

В тех случаях, когда скорости химической реакции и диффузии соизмеримы, процесс является сложной функцией кинетических и диффузионных явлений и происходит в переходной области.

Значение кинетического параметра $n > 1$ характеризует процесс в кинетической области. При $n < 1$ имеет место признак погружения процесса в диффузионную область. При значениях $n < 0,5$ процесс протекает в диффузионной области и лимитируется скоростью диффузии компонентов.

Значения константы скорости и кинетического параметра n находились графически из зависимости анаморфозы уравнения $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg \tau$ [5].

Установлено, что при щелочной коррозии в 1 н LiOH кинетический параметр n принимает два значения только для образцов, термообработанных при 1050 °С. На первых стадиях щелочной коррозии до 3 ч $n = 1$, что отвечает кинетическим процессам. Скорость процесса характеризуется величиной 10^{-4} . На последующих стадиях $n = 0,357$, что указывает на возможность коррозии в диффузионной области. Наблюдаемое уменьшение параметра n связано, очевидно, с тем, что образовавшиеся на поверхности продукты реакции препятствуют дальнейшему воздействию щелочи; скорость коррозии в связи с этим снижается до 10^{-8} .

Повышение температуры кристаллизации до 1050 °С приводит к образованию образцов с довольно плотной, однородной, мелкокристаллической структурой, что подтверждается электронно-микроскопическим анализом. Поэтому процесс коррозии этих образцов может протекать с малой скоростью.

Для исходного закаленного стекла и термообработанного при 750, 850, 950 и 1150 °С n принимает только одно значение — 0,8. Очевидно, процесс в этом случае обусловлен химическим воздействием в местах контакта образцов с агрессивной средой. Скорость процесса $10^{-5} - 10^{-6}$.

При обработке исследованных образцов в однонормальном растворе NaOH установлено, что в процессе взаимодействия стекла и продуктов его термообработки с агрессивной средой кинетический параметр n принимает одно значение (0,71) только для закаленного стекла. Вероятно, в этом случае щелочная коррозия протекает в переходной области и отвечает сложному процессу кинетических и диффузионных явлений. Для продуктов кристаллизации n принимает два значения: для стекла, термообработанного при 750 °С, $n_1 = 0,285$, $n_2 = 1,23$. По-видимому, при обработке указанных образцов 1 н NaOH до 3 ч определяющей стадией щелочной коррозии является подвод реагирующего вещества в зону реакции за счет диффузии — реакция протекает в диффузионной области. По истечении 3 ч реакция взаимодействия образцов с 1 н NaOH переходит из диффузионной области в кинетическую. Скорость процесса при этом возрастает от 10^{-12} до 10^{-5} . Для образцов, термообработанных при 850–1150 °С, $n_1 > 1$, $n_2 = 0,636-0,765$. Это показывает, что на первых стадиях (до 3 ч) щелочная коррозия протекает в кинетической области и реакция не обнаруживает тенденции к переходу из кинетической области в диффузионную. Скорость процесса при этом максимальна и характеризуется величиной 10^{-4} .

На последующих стадиях (по истечении 3 ч) коррозия отвечает сложному процессу кинетических и диффузионных явлений, протекающих в переходной области. Очевидно, процесс в этом случае обусловлен химическим взаимодействием в местах контакта образцов с агрессивной средой и диффузией ионов через слой образовавшихся продуктов реакции. Скорость реакции в связи с этим уменьшается до 10^5-10^{-6} .

С самой медленной скоростью — 10^{-6} процесс щелочной коррозии в 1 н NaOH протекает у образцов, термообработанных при 1050 °С. С увеличением времени щелочной обработки реакция значительно замедляется.

Обработка образцов 1 н раствором KOH показала, что n принимает единое значение (0,8) для закаленного стекла и термообработанного при 750, 850 и 950 °С. Для образцов, термообработанных при 1050 и 1150 °С, $n_1 > 1$; n_2 , соответственно, равен 0,533 и 0,20. Это показывает, что вначале (до 3 ч) коррозия обусловлена химическим взаимодействием с агрессивной средой. Последующие значения n подтверждают возможность щелочной коррозии в диффузионной области. Очевидно, лимитирующей стадией процесса коррозии, начиная с трехчасовой обработки, является диффузия исходных веществ через слой продуктов реакции.

Таким образом, проведенный математический анализ результатов исследования позволяет сделать следующие выводы.

Процесс щелочной коррозии цирконийсодержащего стекла и продуктов его термообработки в 1 н растворах гидроксидов одновалентных металлов с точки зрения кинетики является сложным и многостадийным. Он может протекать как в кинетической, так и в смешанной диффузионно-кинетической области. Коррозия интенсивнее в 1 н растворе NaOH. Вероятно, присутствие ионов натрия облегчает процесс разрушения кремнекислородных радикалов

стекла и пептизацию их гидроксильными ионами до образования ионов кремнекислородных кислот. В результате образование натриевых силикатов происходит с большим выигрышем энергии по сравнению с возникновением силикатов других металлов.

Для определения характера и степени разрушения недостаточно изучения химической устойчивости только при одной выдержке. Необходимо изучать кинетику химической коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Механизм кислотной коррозии цирконийсодержащего стекла и продуктов его термической обработки/Н.П.Гришина, А.К.Бабосова, Л.А.Жунина, Г.Г.Скрипко. — В кн.: Производство технического и строительного стекла. Саратов, 1972, вып. 2, с. 33–39.
2. Петцольд А. Эмаль/Под ред. В.В.Варгина [Пер. с нем. М.В.Серебряковой]. — М., 1958, с. 105.
3. Гришина Н.П. Исследование щелочной коррозии цирконийсодержащего стекла и продуктов его кристаллизации. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикаты, 1983, № 13, с. 39–42.
4. Молчанов В.С., Приходько Н.Е. Коррозия силикатных стекол щелочными растворами. — Известия АН СССР. Серия Неорганическая химия, 1958, № 8, с. 801–805.
5. Гришина Н.П., Жунина Л.А., Бабосова А.К. Исследование кинетики коррозии цирконийсодержащего стекла и продуктов его кристаллизации в серной кислоте. — Известия АН БССР. Серия Неорганическая химия, 1976, № 2, с. 89–93.