

УДК 666.01

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ СТЕКОЛ
Сергиевич О. А.¹, Колонтаева Т. В.², Богдан Е. О.¹, Станчук А. А.¹

¹УО «Белорусский государственный технологический университет»

²Белорусский национальный технический университет
Минск, Республика Беларусь

Аннотация. Разработаны составы электродных стекол, способных работать в высокощелочных растворах при pH 12–14 и устойчивых к фторсодержащим средам. Исследованы основные физико-химические характеристики синтезированных материалов.

Ключевые слова: электродное стекло, температурный коэффициент линейного расширения, химическая стойкость, электрическое сопротивление.

SYNTHESIS AND RESEARCH OF ELECTRODE GLASSES

Sergievich O.¹, Kolontaeva T.², Bogdan E.¹, Stanchuk A.¹

¹EI "Belarusian State Technological University"

²Belarusian National Technical University
Minsk, Republic of Belarus

Abstract. Compositions of electrode glasses capable of working in highly alkaline solutions at pH 12–14 and resistant to fluorinated medium have been developed. The main physico-chemical characteristics of synthesized glasses are investigated.

Key words: electrode glass, linear thermal expansion coefficient, chemical resistance, electrical resistance.

Адрес для переписки: Сергиевич О. А., ул. Свердлова, 13а, г. Минск 220006, Республика Беларусь
e-mail: Topochka.83@mail.ru

Введение. Стекланные электроды относятся к ионоселективным электродам, широко используемым в различных областях науки и промышленности для контроля pH растворов электролитов. Такие электроды представляют собой стеклянный корпус из изолированного стекла с электронной мембраной сферической формы диаметром 9–10 мм. Мембрана изготавливается из специального сорта натриевого стекла, при длительном погружении которой в анализируемый раствор на ее поверхностях образуется тонкий слой гидратированного геля при обмене катионами щелочных металлов в стекле на ионы водорода в внутреннем и анализируемом растворе. На двух поверхностях мембраны возникают различные потенциалы, разность которых способствует образованию потенциала стеклянного электрода [1].

Промышленное использование стеклянного электрода для работы определяется рядом факторов: составом стекла, толщиной pH-чувствительного поверхностного мембранного слоя, температурой эксплуатации и природой анализируемого раствора. Преимущественное значение для стекол такого типа имеют их электродные свойства: чувствительность, потенциал асимметрии и электрическое сопротивление [2].

При увеличении pH для исследования щелочных растворов стеклянные электроды начинают терять свою водородную функцию, приобретая способность изменять свой потенциал. На основании теоретических и экспериментальных данных, а также систематическим исследованием электродных свойств стекол от их состава были резко увеличены области использования стеклянных электродов.

Как показал анализ литературных данных [3], эффективное влияние на повышение химической

стойкости силикатных стекол оказывает введение ZrO_2 в количестве не более 2 мол. %. Наблюдается повышение химической стойкости стекол при добавлении оксидов щелочноземельных металлов, а также P_2O_5 или LiF. Установлено влияние оксида BaO на расширение области водородной функции синтезированных стекол в щелочной среде. Положительное влияние на щелочестойкость стекол оказывает введение в их состав TiO_2 .

Таким образом, основной целью данного исследования является разработка составов электродных стекол, способных работать в высокощелочных средах и быть устойчивыми к фторсодержащим средам, которые могут использоваться в качестве электровакуумных стекол в стеклянных электродах.

Методика синтеза. Опытные образцы синтезировались при сплавлении предварительно подготовленных и сшихтованных сырьевых материалов, в качестве которых использовали кварцевый песок, мел, соду кальцинированную, глинозем, борную кислоту, поташ и магнезит, предварительно просеянные через сито № 01. Отдозированные компоненты шихты перемешивались до достижения полной однородности в течение 10–15 мин. Стекломассу сплавляли в корундовых тиглях в электрической печи при температуре 1350 ± 10 °С. Максимальная температура варки с выдержкой в течение 2 часов составила 1300 °С. Далее тигли вынимались из печи при достижении однородности стекло­массы. Выработывались опытные образцы в специальные формы. После отливки осуществлялся отжиг образцов в муфельной печи при температуре 550 °С. На выработанных и отожженных образцах и тиглях визуально оценивались варочные свойства: наличие непровара, кремне-

земистой корки, кристаллических включений, свилей, количество, размер и распределение пузырей.

Экспериментальная часть. Синтез стекол осуществляли на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ при дополнительном введении LiF вместо Li_2O и P_2O_5 вместо SiO_2 . Установлено, что стекломасса хорошо проваривается при 1300°C , однако при добавлении LiF проявляется склонность к глушению.

Стекломатериалы, полученные при добавлении до 7 мол. % P_2O_5 , соответствуют требованиям, предъявляемым к стеклам, устойчивым во фторсодержащих средах: термический коэффициент линейного расширения – $(102,8-110) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, удельное электрическое сопротивление при 25°C – менее $1 \cdot 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, потери массы при выдержке в 0,1 % растворе HF в течение 7 суток – 1,45–2,40 %, в течение 28 суток – 1,55–2,56 %.

Стекломатериалы с добавкой до 4 мол. % LiF характеризуются объемной кристаллизацией при температурах $600-850^\circ\text{C}$, фактически без промежуточного проявления опалесценции, что отрицательно сказывается на эксплуатационных характеристиках изделий. При повышении содержания LiF в составах шихт ТКЛР опытных образцов увеличивается от $102 \cdot 10^{-7}$ до $108 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. Химическая стойкость исследуемых стекол к фторсодержащим средам, определенная по потерям массы при выдержке в 0,1 % растворе HF в течение 7 суток, составляет 1,5–2,25 %, а в течение 28 суток – 1,62–2,33, что соответствует требованиям, предъявляемым к кислотостойким стеклам. Однако требуется корректировка составов с целью снижения кристаллизационной способности исследуемых стекол.

Для повышения химической стойкости стекол необходимо совместное введение добавок LiF и P_2O_5 в состав электродных стекол исследуемой системы. Установлено, что по значениям ТКЛР опытные стекла совместимы со значениями ТКЛР корпусных стекол стеклянных электродов. Значения удельного электрического сопротивления при 25°C соответствуют требованиям, предъявляемым к электродным стеклам (не выше $1 \cdot 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$). Химическая стойкость опытных стекол определялась при их выдержке в 0,1 % растворе HF в течение 1, 3, 7, 14, 21 и 28 суток. Установлено, что потери массы не превышают 2,5 %, а водородный показатель раствора незначительно изменяется в интервале от 2,2 до 2,4. Причем наиболее существенное влияние на повышение химической стойкости к фторсодержащим средам оказывает введение P_2O_5 в количестве 5 мол. %.

Таким образом, по комплексу усредненных показателей физико-химических свойств, приве-

денных в таблице 1, в качестве оптимального выбран опытный образец следующего состава, мол. %: $\text{SiO}_2 - 55,0$; $\text{La}_2\text{O}_3 - 4,0$; $\text{ZrO}_2 - 2,0$; $\text{BaO} - 4,0$; $\text{Li}_2\text{O} - 27,0$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 5$.

Таблица 1 – Физико-химические свойства опытных образцов оптимального состава

Показатели свойств	Усредненное значение
Температура варки, $^\circ\text{C}$	1300
Температура начала кристаллизации, $^\circ\text{C}$	720
Температура начала размягчения, $^\circ\text{C}$	490
Температурный коэффициент линейного расширения, $10^{-7}, \text{K}^{-1}$	106,8
Электрическое сопротивление, $10^7, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	7,0
Устойчивость к фторсодержащим средам (потери массы), %	
Выдержка 7 сут	1,66
Выдержка 28 сут	1,73

Методом рентгенофазового анализа исследован фазовый состав синтезированных стеклообразов оптимального состава. Выявлено, что одной из выделяющихся фаз является $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. В связи с тем, что оксид алюминия не вводился в состав стекол, предполагается, что в процессе синтеза происходит взаимодействие стекломассы с материалом корундизового тигля. Для предотвращения формирования данной фазы электродное стекло следует варить в платиновых тиглях.

Таким образом, разработан состав стекла, которое может использоваться в качестве электродного стекла для рабочей части стеклянного электрода, устойчивого к фторсодержащим средам, со следующими физико-химическими свойствами: ТКЛР – $106,8 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, удельное электросопротивление при 25°C – $7 \cdot 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, потеря массы при выдержке в 0,1 % растворе HF 7 суток – 1,66 %.

Литература

1. Шульц, М.М. Стеклянный электрод. Теория и применение / М. М. Шульц. – Соросовский образовательный журнал. – 1998. – Т. 8, № 1. – С. 33–39.
2. Карпухина, Н. Г. Электродные свойства некоторых фторсодержащих щелочно-силикатных стекол / Н. Г. Карпухина, А. А. Киприанов // Физика и химия стекла. – 2001. – Т. 27, № 1. – С. 101–107.
3. Киприанов, А. А. Влияние фторидных добавок на электрические характеристики щелочно-силикатных электродных стекол / А. А. Киприанов, Н. Г. Карпухина // Физика и химия стекла. – 2001. – Т. 27, № 1. – С. 108–115.