

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.018+666.112.2

Химическая стойкость стекол пятикомпонентной системы  
 $R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$

К. С. Евстропьев и Л. А. Мкртчян

В настоящей работе приводятся результаты определения химической стойкости серии стекол (на базе горных пород Армении), изученных для разработки оптимальных составов, пригодных для варки полубелого стекла.

Отсутствие месторождений кварцевых песков на территории Армянской ССР вынуждает изыскать возможность применения в производстве различных стекол новых силикатных материалов, которыми столь богата Армянская ССР (кварциты, перлиты, пемзовые пески, граниты и т. д.). Большинство этих пород содержит высокие (до 16%) количества окиси алюминия. Поэтому нами изучается пятикомпонентная система с содержанием окиси алюминия от 3 до 10,5%. В таблице 1 приводится химический состав использованных сырьевых материалов. Состав исследованных стекол приводится в таблице 2.

Таблица 1

Сырьевые материалы	О к и с л ы, %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Перлитовый песок . . .	73,35	13,80	0,57	0,37	—	3,54	4,71
Кварцевый песок . . .	99,0	0,50	0,09	—	—	—	—
Доломит . . . . .	1,2	0,29	—	31,24	20,34	—	—
Известняк . . . . .	0,57	0,05	—	54,7	0,33	—	—
Сода кальцинированная	по анализу						

Так как для ввода двуокиси кремния в основном применялся перлитовый песок (содержащий около 8% щелочных окислов), то последний вводил в состав стекол соответствующие количества окислов калия и натрия. Для снижения процентного содержания окиси алюминия в изучаемых составах стекол применялась комбинированная шихта: часть двуокиси кремния вводилась через кварцевый песок (или кварцит); при этом соответственно уменьшалось количество окислов железа и регулировалось соотношение двуокиси кремния и окиси алюминия.

Таблица 2

№№	Химический состав в %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1	70,93	3,00	0,119	6,87	2,94	15,19	0,81
2	70,09	3,85	0,156	6,89	2,94	14,88	1,12
3	68,92	4,88	0,202	6,92	2,94	14,53	1,50
4	68,08	5,90	0,240	6,93	2,95	14,13	1,87
5	67,01	6,95	0,288	6,97	2,94	13,78	2,22
6	66,5	7,50	0,310	6,99	2,93	13,55	2,45
7	66,11	7,97	0,338	7,00	2,94	13,38	2,62
8	64,9	9,07	0,380	7,04	2,93	12,97	3,03
9	63,59	10,50	0,449	7,08	2,93	12,44	3,55

В этих стеклах от 3 до 10,5% двуокиси кремния замещены окисью алюминия.

Стекла были сварены в лабораторных керосиновых печах, в шамотных тиглях емкостью 2 л. Варка проводилась при температуре 1440°C, осветление — при 1460°.

Химическая устойчивость всех стекол по отношению к воде определялась порошковым методом, разработанным Государственным институтом стекла. Выяснилось, что увеличение содержания окиси алюминия за счет двуокиси кремния с 3 до 6% повышает химическую стойкость стекол. В интервале содержания окиси алюминия от 6 до 8% наблюдается некоторое падение химической устойчивости. Дальнейшая же замена двуокиси кремния на окись алюминия повышает химическую устойчивость. Результаты определения химической устойчивости стекол приведены в таблице 3.

Таблица 3

№№ стекол	Кол-во мл 0,01 н раствора HCl, пошедшее на титрование		Выщелочилось Na <sub>2</sub> O мг		Гидролитический класс
	I варка	II варка	I варка	II варка	
1	0,38	0,42	0,1178	0,130	II
2	0,38	0,40	0,1178	0,124	II
3	0,32	0,35	0,0992	0,1085	I
4	0,28	0,30	0,0868	0,093	I
5	0,35	0,31	0,1085	0,0961	I
6	0,38	0,41	0,1178	0,1271	II
7	0,28	0,33	0,0868	0,1023	I
8	0,28	0,31	0,0868	0,0961	I
9	0,24	0,26	0,0744	0,0806	I

При определении вязкости этих стекол (в температурном интервале 500—700°) показано, что такая замена приводит к повышению вязкости, но в пределах содержания окиси алюминия от 6 до 8% опять наблюдается некоторое падение вязкости—перелом (рис. 2).

Изменение химической устойчивости стекол, при замене двуокиси кремния на окись алюминия, показано на рисунке 1 (кривая 1).

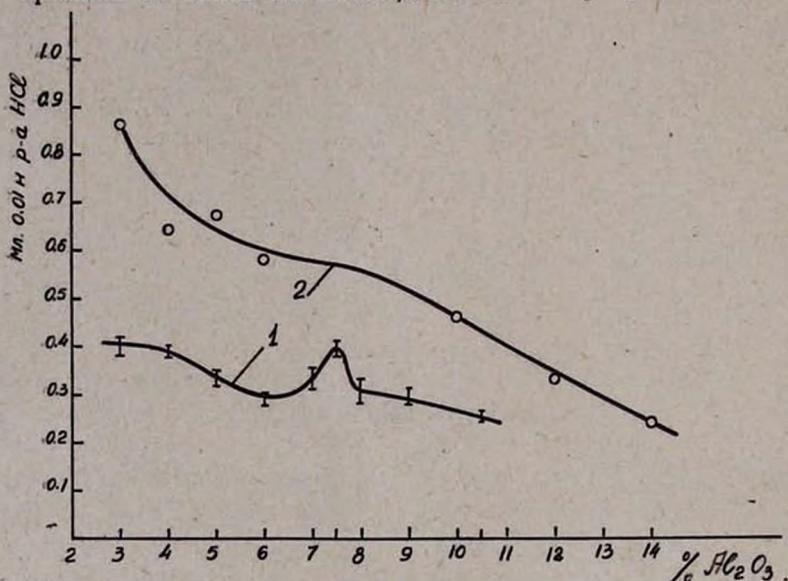


Рис. 1. Кривая 1 — изменение химической устойчивости стекол при замене двуокиси кремния на окись алюминия. Кривая 2 — изменение химической устойчивости стекол при замене двуокиси кремния на окись алюминия по данным Колдаева и Фатеевой.

Для проверки хода изменения химической стойкости были повторно сварены стекла и измерена их химическая стойкость. Результаты испытания дали хорошую воспроизводимость. Для сравнения химической стойкости наших стекол и стекол действующих заводов по производству полубелого стекла была определена химическая стойкость стекол Краснодарского и Керченского заводов. Как показали результаты испытаний, химическая стойкость заводских стекол несколько понижена и выщелаченное количество  $Na_2O$  соответственно составляет 0,29 и 0,27 мг.

В литературе имеются некоторые данные о состоянии алюминия в природных силикатах и влиянии его на химическую стойкость алюмосиликатных стекол к водным растворам кислот. Известно, что алюминий в природных силикатах находится в четверной либо шестерной координации по отношению к ионам кислорода, являясь в первом случае структурным аналогом кремния, во втором — магния [1].

В литературе высказываются противоречивые мнения относительно влияния изменения координации алюминия на кислотоустойчивость силикатов. Соболев [2] утверждает, что алюминий в четвер-

ной координации является слабым звеном в структуре силикатов. В своих опытах по воздействию растворов кислот на хлориды Бриндлей и Юэлл [3] приходят к выводу, что алюминий в четверной координации более прочно удерживается в структуре. Дуброво [4, 1] в работах о влиянии содержания окиси кремния и окиси алюминия в составе силикатов натрия на их разрушаемость в кислотах сообщает, что даже в тех случаях, когда координация алюминия, по-видимому, не изменена, кислотоустойчивость зависит, главным образом, от соотношения кремнезема и окиси алюминия. К такому же выводу пришли Лил, Горак и Шарп [5], которые определяли химическую устойчивость кальциево-натриево-алюмосиликатных стекол по отношению к 0,05 н раствору соляной кислоты.

В литературе имеются данные об изменении химической устойчивости стекол при замене в исходном стекле двуокиси кремния на

окись алюминия и окиси натрия на окись калия в системах, аналогичных изучаемой нами. Колдаев и Фатева [6] изучали химическую стойкость пятикомпонентной ( $R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ) системы при замене в исходном стекле, двуокиси кремния на окись алюминия с 3 до 14%. Авторы пришли к выводу, что эта замена повышает химическую устойчивость стекла в 3,5 раза. Результаты замены двуокиси кремния на окись алюминия с 7 до 9% авторами не указаны (см. рис. 1, кр. 2). Как видно из рисунка 1, расхождения между нашими данными и данными, предлагаемыми этими авторами, весьма значительны. Это, по всей вероятности, обусловлено разницей в химическом составе этих стекол (особенно в содержании  $R_2O$  и  $SiO_2$ ).

Теми же авторами доказано, что при замене окиси натрия на окись калия (от 0 до 4,5%) выщелачиваемость исходного стекла уменьшается на 60%. Химическая стойкость всех стекол авторами определялась методом порошка Института стекла.

Как видно из таблицы 2, изучаемые нами составы стекол содержат определенное количество окиси калия, которое вводится за счет перлитового песка. В составах наших стекол имеет место также замена окиси натрия окисью калия от 0,8 до 3,5%.

Для выяснения влияния окиси калия на химическую устойчивость стекол нами были сварены стекла из химически чистых материалов (без ввода  $K_2O$ ). В составе стекол  $SiO_2$  от 3 до 11% был замещен окисью алюминия. Расчетные составы и химическая устойчивость стекол приведены в таблице 4.

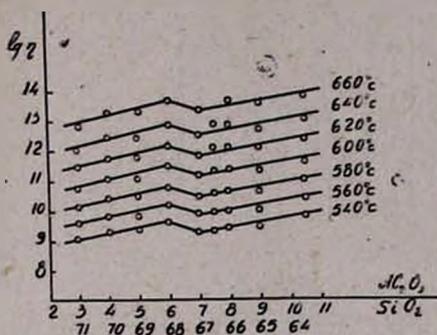


Рис. 2. Зависимость вязкости от содержания окиси алюминия.

Таблица 4

№№ стекол	Химический состав					Сумма окислов	Химическая устойчивость		
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O		кол. мол. 0,01 н раствора HCl, пошедших на титрование	выщелачилось Na <sub>2</sub> O мг	гидролитический класс
1	72,0	2,0	7,0	3,0	16,0	100	0,96	0,297	III
2	69,0	5,0	7,0	3,0	16,0	100	0,65	0,201	III
3	68,0	6,0	7,0	3,0	16,0	100	0,65	0,201	III
4	67,0	7,0	7,0	3,0	16,0	100	0,54	0,173	II
5	65,0	9,0	7,0	3,0	16,0	100	0,40	0,123	II
6	66,5	7,5	7,0	3,0	16,0	100	0,61	0,189	III
7	63,0	11,0	7,0	3,0	16,0	100	0,39	0,120	II

Как видно из таблицы 4, химическая устойчивость этих стекол по отношению к воде несколько понижена по сравнению со стеклами на основе горных пород, где с перлитовым песком вводится от 0,8 до 3,5% окиси калия. Полученные нами данные хорошо согласуются с данными Колдаева и Фатеева.

Таким образом, на химическую стойкость в изучаемых нами стеклах (табл. 2) одновременно влияют два фактора: замена кремния окисью алюминия и окиси натрия — окисью калия.

В процессе выполнения проведенной работы была изучена химическая устойчивость стекол пятикомпонентной системы R<sub>2</sub>O—CaO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> при одновременной замене в исходном стекле от 3 до 10,5% окиси кремния на окись алюминия и от 0,8 до 3,5% окиси натрия окисью калия. При этом установлено, что такая замена приводит к повышению химической устойчивости стекол. В пределах содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 6 до 8% наблюдается некоторое снижение этого показателя. Показано, что присутствие окиси калия от 0,8 до 3,5% в изученных стеклах приводит к значительному повышению химической стойкости. Определением химической стойкости заводских стекол (для производства полубелой стеклотары) показано, что этот показатель несколько ниже, чем у изученных нами составов стекол.

Изученные составы стекол по химической стойкости относятся к I и II гидролитическим классам и удовлетворяют требованиям, предъявляемым к полубелым стеклам для стеклотары.

$R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  ՀԻՆԳԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ  
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Ս. Շվոբոգուկ և Լ. Հ. Մկրտչյան

## Ա մ փ ո փ ու մ

Կիսասպիտակ ապակու արտադրության համար ուսումնասիրվել են Արտենիի պերլիտային ավազները, որոնց մեջ ալյումինիումի և երկաթի օքսիդներն ավելի պակաս են, քան մյուս ապարներում: Հողմածում բերված է ջրի նկատմամբ վերը նշված ապարի և կվարցային ավազի համատեղ օգտագործման հիման վրա երկած ապակիների քիմիական կալունության որոշումը:

Ուսումնասիրված ապակիների մեջ սֆրիկահողի 3—10,5 տոկոսը փոխարինված է ալյումինիումի օքսիդով, իսկ 0,8—3,5 նատրիումի օքսիդը՝ կալիումի օքսիդով:

Փորձերը ցույց տվեցին, որ այդպիսի փոխարինման դեպքում ապակիների քիմիական կալունությունը բարձրանում է մինչև փոխարինվող կոմպոնենտների որոշակի հարաբերությունը, որից հետո նկատվում է քիմիական կալունության որոշ անկում (6—8%  $Al_2O_3$ -ի սահմաններում): Հետագա փոխարինումը բերում է քիմիական կալունության բարձրացման:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Дуброво, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, стр. 244.
2. В. Соболев, Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовского университета, 1949.
3. G. W. Brindley, F. Jouell, Acta krystallograf, 4, 495 (1951).
4. С. К. Дуброво, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1158.
5. A. K. Lyle, W. Horak, D. E. Sharp, Amer. Ceram. Soc., 15, 142, 1936.
6. Б. Г. Колдаев, Э. М. Фатеева, Разработка новых составов медицинских стекол. ВНИИ медицинского инструментария и оборудования, Москва, 1957.
7. Л. А. Мкртчян, Тезисы докладов; Научно-техническая конференция, Ленинградский технологический институт имени Ленсовета, Изд. „Химия“, 1966.