

О.В. САВВОВА, канд. техн. наук, **Л.Л. БРАГІНА**, докт. техн. наук,
О.В. ШАЛИГІНА, канд. техн. наук, **О.В. БАБІЧ**, магістрант, НТУ «ХП»

ВИВЧЕННЯ ВОДОСТІЙКОСТІ МОДЕЛЬНИХ СТЕКОЛ В СИСТЕМІ $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$

В статті досліджено вплив хімічного складу та структури модельних стекол в системі $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$ на їх водостійкість. Визначено, що найвищою водостійкістю характеризуються опалесцентні та склокристалічні модельні стекла, при втраті маси зразку від 0,08 – 0,1 %, найнижчою – гомогенні стекла, при втраті маси зразку 0,2 %.

In article influence of a chemical composition and structure of modelling glasses in system $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$ on their water resistance is investigated. It is defined, that by the highest water resistance are characterised opacity and galss ceramic modelling glasses, at loss of weight of the sample of 0,08 – 0,1 %. The lowest – homogeneous glasses at loss of weight of the sample of 0,2 %.

Вступ. З розвитком емальовальної галузі для одержання захисних покриттів широкого застосування набули силікофосфатні стекла з підвищеними фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями. Так, на основі силікофосфатних стекол розроблені захисні електроізоляційні покриття для високотемпературного захисту металів групи заліза, які використовуються в сучасному машино- та приладобудуванні [1]. На основі стекол силікофосфатної системи розроблені також полив'яні покриття для побутового фарфору, лицювальної плитки, фаянсу зі зниженою температурою випалу [2].

Використання силікофосфатних стекол для розробки температуростійких та хімічностійких покриттів для легованих сталей дозволяє досягнути деяких переваг у порівнянні з силікатними покриттями спеціального призначення [1]. Структура і будова силікофосфатних стекол значно відрізняється від структури і будови силікатних стекол, що і позначається на їх хімічній стійкості.

Успіхам в хімії та медицині сприяло створення біосумісних скломатеріалів з контрольованою активною поверхнею на основі фосфатних стекол. На сьогоднішній час актуальним є використання силікофосфатних стекол у якості основи для створення антибактеріальних склоемалевих покриттів.

Основними вимогами до експлуатаційних характеристик даних покриттів є їх антибактеріальність і водостійкість. В свою чергу дані характеристики

визначаються бактерицидністю і водостійкістю модельних стекол.

Бактерицидність стекол визначається наявністю катіонів бактерицидних металів і структурою скла. Необхідна структура скломатриці залежить від схильності фосфатних стекол до тонкодисперсної об'ємної кристалізації, а саме забезпечення в них стехіометричного співвідношення фазоутворюючих оксидів CaO, P₂O₅ та кристалізації гідроксіапатиту.

Водостійкість стекол визначається за втратами маси в % і відповідає гідролітичному класу [2]. Найвищою водостійкістю характеризуються стекла, які відносяться до першого гідролітичного класу при втраті маси скла від 0 до 0,08 %, для – другого 0,08 – 0,12 %, для – третього 0,12 – 0,22 %, для – четвертого 0,22 – 0,44 %, для п'ятого > 0,44 %.

Відомо, що водостійкість стекол залежить від здатності утворювати плівку кремнегелевої кислоти, властивості якої пов'язані з складом та будовою вихідного скла. Структура силікатних стекол складається з неправильної сітки тетраедрів SiO₄, яка деформована модифікаторами та проміжними іонами. Склоутворювачами фосфатних стекол є B₂O₃ та P₂O₅. Незважаючи на те, що B₂O₃ та P₂O₅ окремо являються легкорозчинними ангідридами, у сполуці між собою вони дають стійку сполуку, причому хімічна стійкість підвищується в певних межах при додаванні Al₂O₃. Це пояснюється тим, що B₂O₃ та P₂O₅ у сполуці утворюють структуру у вигляді тетраедрів по типу SiO₄, яка відрізняється значною хімічною стійкістю B₂O₃ + P₂O₅ → 2 BPO₄. Близькі значення іонних радіусів в P⁵⁺ – 0,34 нм та B³⁺ – 0,2 нм сприяють формуванню стекол зі стійкою структурою. Роль Al³⁺ при підвищенні хімічної стійкості борофосфатних стекол полягає у тому, що він сприяє переходу BO₃ → BO₄ при наявності RO, а Si⁴⁺ утворює структурні групи, які сприяють послабленню решітки склоподібних фосфатів [1].

Метою даної роботи з'явилось встановлення області склоутворення в системі R₂O – RO – RO₂ – R₂O₃ – P₂O₅ – SiO₂ та вивчення впливу співвідношення оксидів P₂O₅, Al₂O₃, B₂O₃ та SiO₂ на водостійкість модельних стекол

Методика експерименту. Водостійкість модельних стекол визначали зерновим методом за ДОСТ 1034.1-82 [3]. Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу, який проводили на установці «ДРОН-3М».

Експериментальні результати та їх обговорення. В роботі для вивчення водостійкості модельних стекол в системі R₂O – RO – RO₂ – R₂O₃ – P₂O₅ – SiO₂ було обрано 12 складів з постійним вмістом R₂O і варію-

ваним вмістом SiO_2 від 45 до 50 мол. %, B_2O_3 від 5 до 14 мол. %, Al_2O_3 від 2 до 2,5 мол. %, $\Sigma(\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2)$ від 4 до 9,5 мол. %, CaO від 5 до 15 мол. %, P_2O_5 від 4 до 6 мол. %, причому співвідношення $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$ варіювалось від 1,66 до 3. Всі дослідні стекла були зварені в однакових умовах при 1280°C в корундових тиглях з наступною грануляцією розплаву у воді.

Характер склоутворення стекол системи $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{RO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ визначається в першу чергу співвідношенням між P_2O_5 , Al_2O_3 , B_2O_3 та SiO_2 . Дослідні стекла № 1 – 5 та № 9, 10 характеризуються співвідношенням $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ і є повністю непрозореними. Дослідні стекла № 6, 7, 11 та № 12 характеризуються співвідношенням $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$ відповідно 2,5 та 3. Підвищення вмісту P_2O_5 відносно Al_2O_3 створює умови для виділення фосфатів кальцію в даних стеклах, що є необхідною умовою при синтезі покриттів на їх основі. Дослідні модельні стекла характеризуються значеннями $\psi_{\text{B}} > 1$, що свідчить про одночасну присутність $[\text{AlO}_4]$ та $[\text{BO}_4]$. В даному випадку утворюється єдиний алюмоборосилікатний каркас, який сприяє збільшенню ступеня зв'язаності структурної сітки скла.

Для визначення впливу хімічного складу модельних стекол на водостійкість всі стекла були розділені на I та II групи. До I групи відносяться стекла, які вміщують 15 мол. % Na_2O та Li_2O 5 мол. % (стекла № 1 – 4). До II групи відносяться стекла з 15 мол. % Na_2O та 2,5 мол. % Li_2O та 2,5 мол. % K_2O (стекла № 5 – 12).

Стекла I групи характеризуються втратами маси зразків після кип'ятіння від 0,05 до 0,07 %, та відносяться до першого гідролітичного класу. Завдяки вмісту оксиду літію втрати маси стекол I групи є значно меншими у порівнянні зі стеклами II групи при однакових співвідношеннях P_2O_5 , Al_2O_3 , B_2O_3 та SiO_2 та вмісті CaO , ZrO_2 та TiO_2 (рисунок). В стеклах № 1 та №2 реалізується заміна B_2O_3 на RO_2 , яка істотно впливає на зміну хімічної стійкості. Скло №2 характеризується вмістом RO_2 10 мол. %, що підвищує водостійкість. В даному склі після варіння кристалізується бадделеїт, який значною мірою впливає на хімічну стійкість (рисунок). Стекла № 3 та 4 з вмістом $\text{SiO}_2 <$ мол. % є інвертними і характеризуються підвищеним вмістом CaO від 10 до 15 мол. %. У зв'язку з інтенсивною кристалізацією декілька зменшується водостійкість даних стекол у порівнянні зі стеклами № 1 та № 2.

Заміна Li_2O на K_2O у кількості 2,5 мол. % у стекла II групи знижує водостійкість у порівнянні зі стеклами I групи. Втрати маси дослідних стекол в даній групі складають від 0,08 до 0,2 % належність їх відповідно до другого

та третього гідролітичного класу. В межах стекол II групи зміна маси зразків після кип'ятіння в першу чергу визначається вмістом B_2O_3 . Найвищою водостійкістю 0,09 % характеризується скло № 11, яке вміщує 6 мол. % B_2O_3 та 10 мол. % RO_2 і характеризується наявністю гідроксіапатиту, як показано РФА, що є визначальним при синтезі антибактеріальних покриттів. Незначне підвищення вмісту B_2O_3 за рахунок RO_2 у стеклах № 6, 10 та збільшення вмісту CaO за рахунок RO_2 у склі № 12 несуттєво впливає на водостійкість. Скло № 8 є гомогенним і характеризується найнижчою водостійкістю 0,2 % та відноситься до третього гідролітичного класу, що пов'язано з високим вмістом B_2O_3 – 14 мол. %.

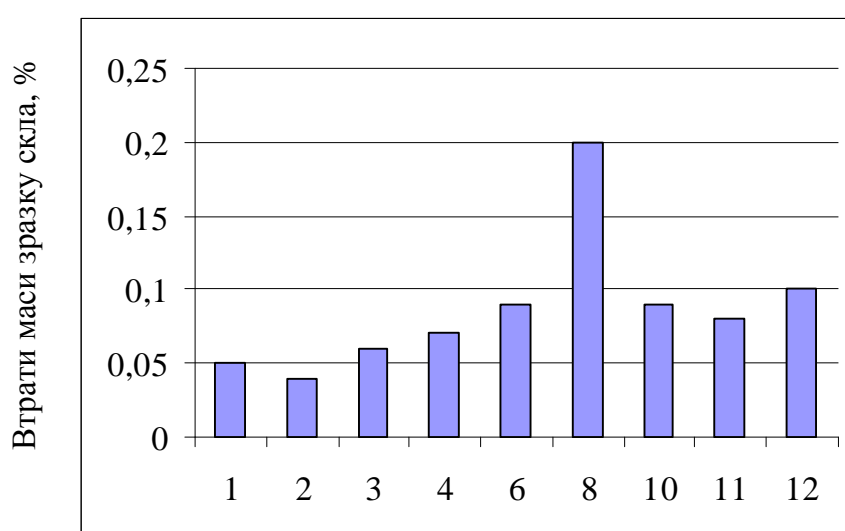


Рисунок – Водостійкість модельних стекол

Висновки. Встановлення області склоутворення в системі $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$ та досліджено вплив хімічного складу та структури модельних стекол на їх водостійкість. Визначено, що найвищою водостійкістю характеризуються опалесцентні та склокристалічні модельні стекла, які відносяться відповідно до другого гідролітичного класу.

Список літератури: 1. Седмале У.Я. Стекломатериалы на основе фосфатов / У.Я. Седмале // Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол: междунар. научн.-техн. конф., 25 – 26 апреля 1990 г.: тезисы докл. – Рига, 1990. – С. 4 – 6 2. Ахметов Р.И. Материалы и покрытия на основе фосфорсодержащих стекол / Р.И. Ахметов, Х.А. Абдуллаев, М.Х. Арипова // Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол: междунар. научн.-техн. конф., 25 – 26 апреля 1990 г.: тезисы докл. – Рига, 1990. – С.120 – 121. 3. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Методы определения водостойкости при 98° С.: ГОСТ 1034.1-82. – Государственный стандарт СССР, 1982. – 7 с.

Поступила до редколегії 13.04.09