

组分对一种新型搪玻璃粉料耐水性的影响

严卫东¹, 张琪², 秦熊浦³

1. 北京航空工程技术研究中心, 北京 100076; 2. 北京长征天民高科技有限公司, 北京 100076;
3. 西北工业大学, 西安 710072

摘要:研究了应用于小口径钢管内壁的一种新型搪玻璃粉料的填料粉中主要组分对其耐水性的影响. 结果表明, 随着网络生成组分 SiO₂ 含量的增加, 硅氧网络形态发生变化, 使粉料结构变得致密, 其它网络生成组分 Al₂O₃ 和 B₂O₃ 有修补硅氧网络的作用, 所以网络生成组分含量的增加提高粉料的耐水性; 网络外组分阳离子的半径和“集聚”作用越大, 粉料结构越致密, 其耐水性越强, 其中阳离子半径的作用大于它的“集聚”作用.

关键词:搪玻璃粉料; 耐水性; 结构

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)04-0309-04

EFFECT OF CHEMICAL COMPOSITION ON WATER RESISTANCE OF A NEW TYPE GLASS ENAMEL PARTICLES

YAN Wei-dong¹, ZHANG Qi², QIN Xiong-pu³

1. Beijing Aeronautical Technology Research Center, Beijing 100076;
2. Beijing Long March Tian Min Hi-tech Co., Ltd., Beijing 100076; 3. Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072

ABSTRACT: The influence of the main components of a new type glass enamel particles on its water-resistance has been investigated. With increasing SiO₂, Si-O networks become denser. The other components forming networks, such as Al₂O₃ and B₂O₃, can reinforce Si-O networks. So with increasing the components forming networks, the water-resistance of particles is improved. The larger the cations of the components outside the networks are, and the stronger their centralized action is, the denser the coating structures are, and the better the water-resistance of particles is. The action of the cation size is bigger than its centralization.

KEY WORDS: glass enamel; coatings; water-resistance; structures

管道焊接时, 焊缝附近的内防腐涂层(通常为各类树脂材料涂层)将被烧毁, 埋下严重的腐蚀隐患. 因此在管道焊接完成后, 要补充一道在焊口内壁重新涂敷涂层的工序, 称为内补口. 焊后内补口不仅耗费大量人力和时间, 对于小口径管道甚至无法实施. 一种新型的搪玻璃粉料能够解决上述问题. 当管口附近内壁涂有这种粉料后, 在钢管焊接时, 焊缝两侧的涂层在焊接热的作用下处于熔融状态并向焊缝流动, 随着钢管的焊接完成, 焊缝两侧内涂层也连接起来, 形成连续完整的内防腐涂层. 这种粉料的填料粉末的耐水性是其耐蚀性的一个重要方面. 本文通过测定一组该粉料的填料粉末的耐水性, 结合粉料的结构分析, 研究其粉料中主要组分对其耐水性的影响规律, 为进一步改进粉料提供依据.

1 实验方法

实验所用粉料的化学组分如表 1 所示. 引入粉料各组分的原料分别为石英砂、锆英石、二氧化钛、氧化铝、氧化铬、氧化锌、五氧化二钒、氟化钙、三氧化二钴、三氧化二镍、纯碱、碳酸钾、碳酸锂、石灰石、碱式碳酸镁、硝酸钡和硼砂. 将原料研磨全部通过 40 目筛并充分混合均匀. 熔炉升温至 1320 ℃ 后, 把混匀的原料加入到熔炉中经过预热的坩埚里, 在 1320 ℃ 下保温熔制, 定时用不锈钢钎插入坩埚内取样抽丝, 当钎上料块有光泽, 拉出的丝基本无结后, 把坩埚从炉内取出, 熔体浇入预热过的钢模中铸成棒状, 然后进行退火, 退火温度约 500 ℃.

粉料的耐水性测试是参照 GB6582-86 的试验方法^[1]进行的. 首先, 将退火后的搪玻璃料粉碎成大小为 300 μm~500 μm 的颗粒, 用磁铁除去粉末中所有的铁屑. 然后, 在 50 ml 容量瓶中分别装入 2 g 新制备的粉料颗粒, 每种粉料装 3 个容量瓶. 将颗粒用二次蒸馏水清洗 6 次, 清除所有粘附于

收稿日期: 2005-04-24 初稿; 2005-08-06 修改稿

作者简介: 严卫东(1966-), 男, 博士, 现主要从事飞机结构腐蚀防护和日历寿命研究.

Tel: 010-66713598 E-mail: weidong_y@sohu.com

Table 1 Chemical composition of experimental particles (mass%)

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Li ₂ O | BaO | CaO | V ₂ O ₅ | Co ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ | CaF ₂ | others |
|----|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|-----|-----|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------|
| E1 | 47 | 1 | 6.5 | 12 | 5 | 4 | 0.5 | 3 | 0.5 | 0.5 | 1 | 5 | 14 |
| E2 | 47 | 3 | 6.5 | 12 | 4 | 3 | 0.5 | 3 | 0.5 | 0.5 | 1 | 5 | 14 |
| E3 | 43 | 3 | 10.5 | 12 | 4 | 3 | 0.5 | 3 | 0.5 | 0.5 | 1 | 5 | 14 |
| E4 | 43 | 3 | 10.5 | 12 | 4 | 3 | - | 4 | 0.5 | 0.5 | 1 | 4.5 | 14 |
| E5 | 43 | 3 | 10.5 | 12 | 4 | 3 | - | 4 | 0.5 | - | - | 6 | 14 |

Table 2 Water-resistance of experimental particles

| coatings | the volume of consumed | | the volume of consumed | | average ml |
|----------|------------------------------------|-------|-------------------------------|-------|------------|
| | hydrochloric acid without coatings | ml | hydrochloric acid by coatings | ml | |
| E1 | E1-1 | 0.040 | 0.415 | 0.188 | 0.178 |
| | E1-2 | | 0.410 | 0.185 | |
| | E1-3 | | 0.360 | 0.160 | |
| E2 | E2-1 | 0.040 | 0.280 | 0.120 | 0.114 |
| | E2-2 | | 0.261 | 0.111 | |
| | E2-3 | | 0.260 | 0.110 | |
| E3 | E3-1 | 0.040 | 0.300 | 0.130 | 0.125 |
| | E3-2 | | 0.270 | 0.115 | |
| | E3-3 | | 0.300 | 0.130 | |
| E4 | E4-1 | 0.000 | 0.420 | 0.210 | 0.205 |
| | E4-2 | | 0.360 | 0.180 | |
| | E4-3 | | 0.450 | 0.225 | |
| E5 | E5-1 | 0.040 | 0.380 | 0.170 | 0.157 |
| | E5-2 | | 0.320 | 0.140 | |
| | E5-3 | | 0.360 | 0.160 | |

颗粒上的粉末,随后用二次蒸馏水充满至每个容量瓶的刻度线.取另外两个容量瓶装入二次蒸馏水,一个做空白试验,一个用来控制温度.轻轻摇晃容量瓶使瓶中粉料颗粒均匀分布在瓶底,把不塞瓶塞的容量瓶放入已加热到 95 ℃ 的恒温水浴中,使其瓶颈的一半浸没在水中.再加热至(93±0.5) ℃, 5 min 后塞上瓶塞.在(93±0.5) ℃ 下保温 60 min.从恒温水浴中取出容量瓶,打开瓶塞,放入冷水槽中冷却后,用二次蒸馏水补充至容量瓶刻度线,塞好瓶塞并彻底摇匀,静置让粉料颗粒下沉.最后,用无分度吸管分别从每个容量瓶内吸取 25 ml 清液注入锥形瓶中,每个锥形瓶中加入 2 滴甲基红指示液,接着用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至微红色.并用同样的方法进行空白试验.

2 实验结果

用每种粉料 3 个样品测得的数值减去空白值,然后计算每克样品耗用的盐酸(0.1 mol/L)体积及其平均值.表 2 为其测试结果.由表 2 可见,耐水性从高到低的粉料顺序为

E2、E3、E5、E1、E4.

3 分析与讨论

3.1 粉料的结构^[2-4]

本文所研究的搪玻璃粉料结构与玻璃结构相似,一般存在着两个部分:

1. 由网络生成组分 SiO₂、Al₂O₃ 和 B₂O₃ 的阳离子和氧离子形成四面体构成的牢固网络.网络生成组分 SiO₂ 的阳离子和氧离子形成的四面体构成硅氧集团,但随着 SiO₂ 的摩尔百分数和 Si/O 摩尔比的不同,硅氧四面体的状态和硅氧集团会发生变化.1)当 SiO₂ 的摩尔百分数为 100%, Si/O 摩尔比为 0.5 时,硅氧集团为连续三个方向发展的网络,硅氧四面体的状态如图 1a 所示;2)当 SiO₂ 的摩尔百分数为 80%, Si/O 摩尔比为 0.444 时,硅氧集团为连续三个方向发展的网络,硅氧四面体的状态如图 1b 所示;3)当 SiO₂ 的摩尔百分数为 66.7%, Si/O 摩尔比为 0.4 时,硅氧集团为连续两个方向发展的结构层,硅氧四面体的状态如图 1c 所示;

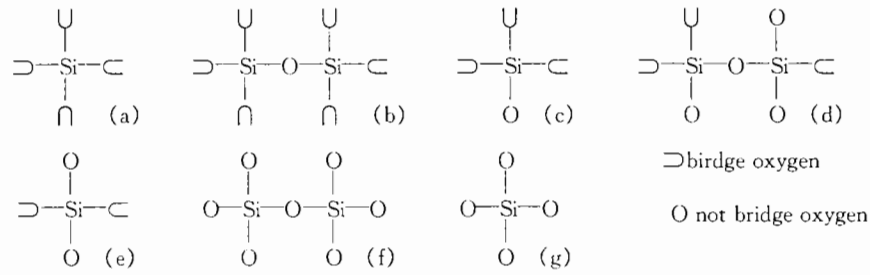


Fig. 1 Schematic diagram of Si-O structure

Table 3 Chemical composition of experimental particles(mol%) and their Si/O molar ratio

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Li ₂ O | BaO | CaO | V ₂ O ₅ | Co ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ | CaF ₂ | others | Si/O |
|----|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|------|------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------|-------|
| E1 | 52.04 | 0.65 | 3.83 | 12.88 | 3.53 | 8.91 | 0.22 | 3.56 | 0.05 | 0.20 | 0.40 | 2.81 | 10.91 | 0.312 |
| E2 | 52.88 | 1.99 | 3.89 | 13.09 | 2.87 | 6.83 | 0.22 | 3.62 | 0.05 | 0.20 | 0.41 | 2.86 | 11.08 | 0.310 |
| E3 | 49.42 | 2.03 | 6.42 | 13.37 | 2.94 | 6.98 | 0.23 | 3.69 | 0.06 | 0.21 | 0.41 | 2.92 | 11.32 | 0.287 |
| E4 | 49.07 | 2.02 | 6.38 | 13.28 | 2.91 | 6.93 | - | 4.89 | 0.05 | 0.21 | 0.41 | 2.61 | 11.24 | 0.285 |
| E5 | 48.95 | 2.01 | 6.36 | 13.24 | 2.91 | 6.92 | - | 4.88 | 0.05 | - | - | 3.47 | 11.20 | 0.288 |

4)当 SiO₂ 的摩尔百分数为 60%, Si/O 摩尔比为 0.364 时, 硅氧集团为连续二个方向发展的结构层, 硅氧四面体的状态如图 1d 所示; 5)当 SiO₂ 的摩尔百分数为 50%, Si/O 摩尔比为 0.333 时, 硅氧集团为连续一个方向发展的结构链, 硅氧四面体的状态如图 1e 所示; 6)当 SiO₂ 的摩尔百分数为 40%, Si/O 摩尔比为 0.286 时, 硅氧集团由独立的两个硅氧四面体组成, 硅氧四面体的状态如图 1f 所示; 7)当 SiO₂ 的摩尔百分数为 33.3%, Si/O 摩尔比为 0.25 时, 硅氧集团由一个硅氧四面体组成, 硅氧四面体的状态如图 1g 所示。

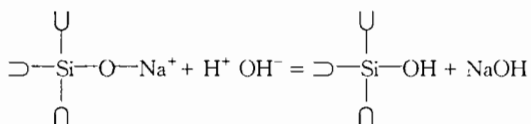
2. 由网络外组分 Na₂O、K₂O、Li₂O、BaO、CaO、V₂O₅、Co₂O₃、Ni₂O₃ 等所打断而又重新“集聚”的脆弱网络。

这些网络外组分的主要作用是提供“活性氧”, 使 3.1 节 1 中所述的牢固网络“断开”, 其阳离子处于适当配位氧的空隙中. 有的阳离子可以将若干个非桥氧拉拢到自己周围形成比较固定的配位关系, 即上述的“集聚”作用。

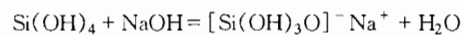
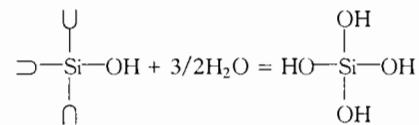
本文所研究粉料组分的摩尔百分数及 Si/O 比见表 3, 所以 E1 和 E2 粉料中的硅氧集团为连续一个方向发展的结构链, 硅氧四面体的状态如图 1e 所示, E3、E4 和 E5 粉料中的硅氧集团由独立的 2 个硅氧四面体组成, 硅氧四面体的状态如图 1f 所示. 粉料中的 Al³⁺ 和 B³⁺ 均和氧离子形成铝氧四面体和硼氧四面体, 在 E1 和 E2 粉料中, 它们进入结构链, 而在 E3、E4 和 E5 粉料中, 它们可以替代如图 1f 所示单独集团中的 Si⁴⁺。

3.2 水对粉料的侵蚀机理^[2]

粉料的第 1 部分结构几乎不与水反应, 第 2 部分几乎都能与水反应, 而粉料被水的侵蚀过程比较复杂. 侵蚀开始时是水中的 H⁺ 和粉料中的网络外组分的阳离子(主要是碱金属离子)的离子交换. 如 H⁺ 和 Na⁺ 的离子交换, 其反应为:

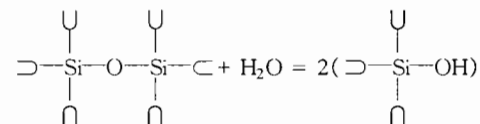


这一交换又引起下列水化反应和中和反应:



中和反应使溶液中的 Na⁺ 浓度降低, 这就对水化反应有所促进, 这 3 个反应互为因果, 循环进行, 而总的速度取决于离子交换反应。

另外, H₂O 分子也能对硅氧集团直接起反应(与上述 H⁺ 的作用不同):



随着这一水化反应的继续, Si 原子周围原有的桥氧全部成为 OH, H₂O 分子对硅氧集团直接破坏。

以上反应的产物 Si(OH)₄ 是一种极性分子, 它能使周围的水分子极化而定向的附着在自己的周围, 成为 Si(OH)₄ · nH₂O. 这是一个高度分散的 SiO₂-H₂O 系统, 称为硅酸凝胶, 它除了一部分溶于水溶液外, 大部分附着在粉料表面, 形成一层硅胶薄膜. 这层薄膜会使离子交换速度变慢。

通过以上分析可知, 在水对粉料的侵蚀过程中, 一般在低温、短时间内以离子交换为主, 后来就是以 H₂O 分子对硅氧集团直接破坏起决定作用了。

3.3 粉料组分对其耐水性的影响

根据水对粉料的侵蚀机理, 水对粉料的侵蚀过程取决于水中 H⁺ 和粉料中网络外离子(主要是碱金属离子)的活动或迁移. 如果容易移动就会降低粉料的耐水性, 如果移动困难就会提高粉料的耐水性. 遵循这一原理, 对表 2 的测试结果进行分析, 可以发现粉料主要组分对其耐水性的影响规律。

1. 在粉料中, Li^+ 、 K^+ 位于牢固网络的空隙, 而 Al^+ 全部位于硅氧四面体构成的牢固网络中. 当用 Al_2O_3 代替 K_2O 、 Li_2O 后使粉料结构变得紧密, 对网络外离子以及水中的 H^+ 移动有较大阻力, 同时 K^+ 、 Li^+ 含量的减少使粉料中网络外离子浓度降低, 这些均减慢了离子交换的速度, 提高了粉料的耐水性. 因此粉料 E2 耐水性比 E1 高.

2. 随着 SiO_2 含量的增高, Si/O 比相应增大, 从而引起硅氧四面体状态也发生变化, 影响到粉料的耐水性. 例如 E2 粉料中的硅氧集团为连续一个方向发展的结构链, 是一个较大的四面体群, E3 粉料中的硅氧集团由独立的 2 个硅氧四面体组成, 是一个较小的四面体群. 当小型硅氧集团聚合成大型硅氧集团, 粉料结构中空隙随之减小, 结构变得紧密, 网络外离子移动受阻. 而且高的 SiO_2 含量在水中更易生成硅胶薄膜, 阻止或减缓了水中 H^+ 和粉料中网络外离子的交换, 从而阻止和降低了水对粉料的连续破坏作用. 因此粉料 E2 耐水性高于 E3 的耐水性.

3. 由于 Ba^{2+} 的半径大于 Ca^{2+} 的半径, 体积较大的 Ba^{2+} 对碱金属离子或其他网络外离子和 H^+ 的扩散阻力比体积较小的 Ca^{2+} 要大, 尽管因为 Ca^{2+} 的电负性大于 Ba^{2+} 的, Ca^{2+} 的“集聚”作用比 Ba^{2+} 的“集聚”作用大, 但“集聚”作用无法抵消离子半径的作用, 使 E3 中的离子交换能力小于 E4 中的. 因此粉料 E3 耐水性高于 E4 的耐水性.

4. 同样由于 Ca^{2+} 的半径大于 Co^{3+} 、 Ni^{3+} 的半径, 体积较大 Ca^{2+} 的对碱金属离子或其他网络外离子和 H^+ 的扩散阻力比体积较小的 Co^{3+} 、 Ni^{3+} 要大, 尽管因为 Co^{3+} 、 Ni^{3+} 的电负性大于 Ca^{2+} 的, Co^{3+} 、 Ni^{3+} 的“集聚”作用比 Ca^{2+} 的“集聚”作用大, 但“集聚”作用无法抵消离子半径的作用, 使 E5 中的离子交换能力也小于 E4 中的. 所以 E4 的耐水性比 E5 差.

5. 粉料耐水性和其组分的差别表明, 对粉料耐水性影响最大的是 BaO 和 CaO 的相互替代, 例如 E3 的耐水性明显优

于 E4, 这说明 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 等网络外组分的阳离子对离子扩散的阻碍作用是影响粉料耐水性的主要作用. 其次是 Al_2O_3 和 K_2O 、 Li_2O 的相互替代, 以及 Co_2O_3 、 Ni_2O_3 和 CaF_2 的相互替代所产生的影响. 而硅氧四面体形态的变化对耐水性影响很小.

4 结论

1. 在本文研究的粉料组成范围内, 随着 SiO_2 含量的减少, Si/O 比由约等于 0.333 变成约等于 0.286, 硅氧网络形态由以连续一个方向发展的结构链为主的状态转变成以一个独立集团为主的状态, 粉料结构变得疏松, 有利于网络外离子和 H^+ 的移动, 降低了粉料的耐水性;

2. 其他网络生成组分 Al_2O_3 和 B_2O_3 有补充硅氧网络的作用, 增大网络外离子以及水中的 H^+ 在粉料中迁移的阻力, 所以网络生成组分会提高粉料的耐水性;

3. 网络外组分一方面通过其阳离子半径的大小对粉料的耐水性起作用, 另一方面还通过其阳离子的“集聚”作用产生影响. 离子半径越大, 对其他离子的扩散阻力也越大, 而“集聚”作用大的组分使粉料结构更加紧密, 增大网络外离子以及水中的 H^+ 在粉料中迁移的阻力, 相应提高了粉料的耐水性. 其中对耐水性离子半径的作用是主要的.

参考文献:

- [1] GB6582-86, 玻璃在 98℃ 耐水性的颗粒试验方法和分级 [S].
- [2] 西北轻工业学院. 玻璃工艺学 [M]. 北京: 轻工业出版社, 2004. 115.
- [3] 干福焱. 硅酸盐玻璃物理性质变化规律及其计算 [M]. 北京: 科学出版社, 1966. 20.
- [4] 陆佩文. 无机材料科学基础 (硅酸盐物理化学) [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996. 101.