
К ИССЛЕДОВАНИЮ КИНЕТИКИ КОРРОЗИИ СТЕКОЛ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С БИОРАСТВОРАМИ

© 2019 г. В. А. Сиренек¹, А. А. Мусаев², *

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Россия, 198013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

²Санкт-Петербургский институт информатики и автоматизации РАН (СПИИРАН),
Россия, 199178, Санкт-Петербург, 14 линия В.О., 39

*e-mail: amusaev@szma.com

Поступила в редакцию 15.05.2018 г.

После доработки 30.01.2019 г.

Принята к публикации 05.02.2019 г.

Для описания кинетики коррозии бинарных и многокомпонентных стекол используется гиперболическое уравнение массопереноса – волновая модель диффузии. По экспериментальным данным о выходе вещества из стекла в раствор рассчитываются коэффициенты волновой модели диффузии: эффективный коэффициент диффузии и время концентрационной релаксации.

Ключевые слова: кинетика коррозии стекол, гиперболическое уравнение массопереноса, релаксационная (волновая) модель диффузии

DOI: 10.1134/S0132665119030119

В процессе медико-биологических исследований стекло, в качестве стекла-подложки и лабораторной посуды, вступает в контакт с различными водными растворами, в том числе биоразтворами. Основные требования к таким стеклам сводятся к тому, чтобы они как можно меньше подвергались влиянию этих растворов, то есть не должно происходить изменение свойств раствора за счет изменения среды (например, изменения pH). Поэтому одно из основных требований – достаточно высокая химическая устойчивость по отношению к такого рода средам. В работах [1, 2] были проведены эксперименты, в которых наблюдалось взаимодействие стекол с различными биоразтворами. В качестве исследуемых были выбраны бинарные силикатные стекла Na-15 и Na-33 [2], а также марки многокомпонентных эталонных стекол НС-1, 29ДГ и синтезированного авторами работы [1] стекла 5СЛ. Составы стекол сведены в табл. 1.

Бинарные стекла рассматривались во взаимодействии с многокомпонентными солевыми растворами, близкими по составу к солевым основам сред, в которых культивируется большинство клеточных культур. В качестве реагентов для многокомпонентных стекол выбраны вода и реагенты, моделирующие плазму крови: физиологический водный раствор 0.85% NaCl и близкий по электролитному составу к плазме крови раствор Рингера.

Гравиметрическим способом определялись суммарные концентрации продуктов разрушения стекол, перешедших в реагенты (общие потери в весе стекол для времени воздействия реагента, мин). Потенциометрически (стандартный pH-метр типа pH-340 и pH-340 со стеклянным электродом) изучалось изменение во времени pH реагентов, воздействующих на стекло. Навеска зерен в 1 г (диаметр зерен 0.4–0.9 мм), тщательно

Таблица 1. Оксидные составы исследуемых стекол

Сис-темы	Стекло	Содержание основных компонентов в стекле, мас. %												Реагент	Температура, °С
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	ZnO	BaO	Fe ₂ O ₃	La ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O		
A1	Na-15	85	–	–	–	–	–	–	–	–	–	15	–	Многокомпонентные солевые р-ры	40, 50
A2	Na-33	67	–	–	–	–	–	–	–	–	–	33	–		50
A3	НС-1	73	4.5	4	–	–	–	–	–	7.1	0.9	8.5	2	H ₂ O, 0.85% р-р NaCl, р-р Рингера	56, 90, 121
A4	29 ДГ	68.8	3.7	–	–	3.5	0.2	–	–	7.5	3.5	10	3		
A5	5 СЛ	41.5	6.6	9.1	9.8	27.6	2.8	1.9	0.5	–	–	–	–		

отмытая от пылевидных частиц, подвергалась воздействию реагентов в течение времени (30, 60, 90, 120, 180, 240 мин). Бинарные стекла перед проведением эксперимента проходили обработку кипячением в 1н растворе HCl. Обработанные и не обработанные бинарные стекла исследовались при температурах 40 и 50°C, близких к основным температурам культивационных процессов. Опыты с многокомпонентными стеклами проводили в изготовленных из фторлона Ф-4М сосудах, помещаемых в термостат при 56 и 90°C (0.2°C) и автоклав типа АВ-2 при 121°C. Температуры в экспериментах со сложными стеклами соответствовали температурам стерилизации стеклянного узла датчика и максимальной температуре существования белковых веществ без денатурации.

Исходными для расчетов были потери массы образца стекла Δm_t во времени. Считаем, что эти потери массы происходили за счет выхода ионов натрия в бинарных стеклах, ионов бария в стеклах 5СЛ и 29ДГ, а также ионов бора в стекле НС-1.

На рис. 1 приведены данные о потере веса многокомпонентных стекол в зависимости от времени и корня квадратного из времени при одной из опытных температур. Из этого видно, что выщелачивание синтезированного авторами опыта стекла 5СЛ по сравнению с эталонными стеклами 29ДГ и НС-1 менее интенсивно.

По значениям Δm_t было рассчитано количество вещества, вышедшего из образца в раствор Q (мг/см²). Для этого было принято считать все зерна образца шариками с усредненным радиусом. Определив массу одного шарика, а также количество таких шариков в 1 г образца, была найдена площадь всех шариков. То есть была найдена удельная поверхность образца, с помощью которой и была определена величина Q .

Экспериментальные данные по кинетике диффузионных процессов обычно обрабатываются в координатах (Q, \sqrt{t}) , где t – время протекания процесса. В системе стекло–раствор наблюдаются эффекты инерционности массопереноса, которые проявляются в том, что традиционная линейная аппроксимация экспериментальных данных в этих координатах становится возможной лишь с некоторого момента протекания процесса. Аппроксимирующие прямые при этом позволяют выявить существование, так называемого, времени “запаздывания” процесса. Такого рода процессы описаны в [3, 4]. В работе [1] были предложены чисто эмпирические зависимости для аппроксимации кинетики разрушения стекла 5СЛ в воде, в 0.85% растворе NaCl и в растворе Рингера. Предложенные зависимости были проверены и выявлены как несостоятельные. Для описания кинетики развития диффузионной зоны в системе стекло–раствор с учетом инерционности массопереноса в данной работе используется гиперболическое урав-

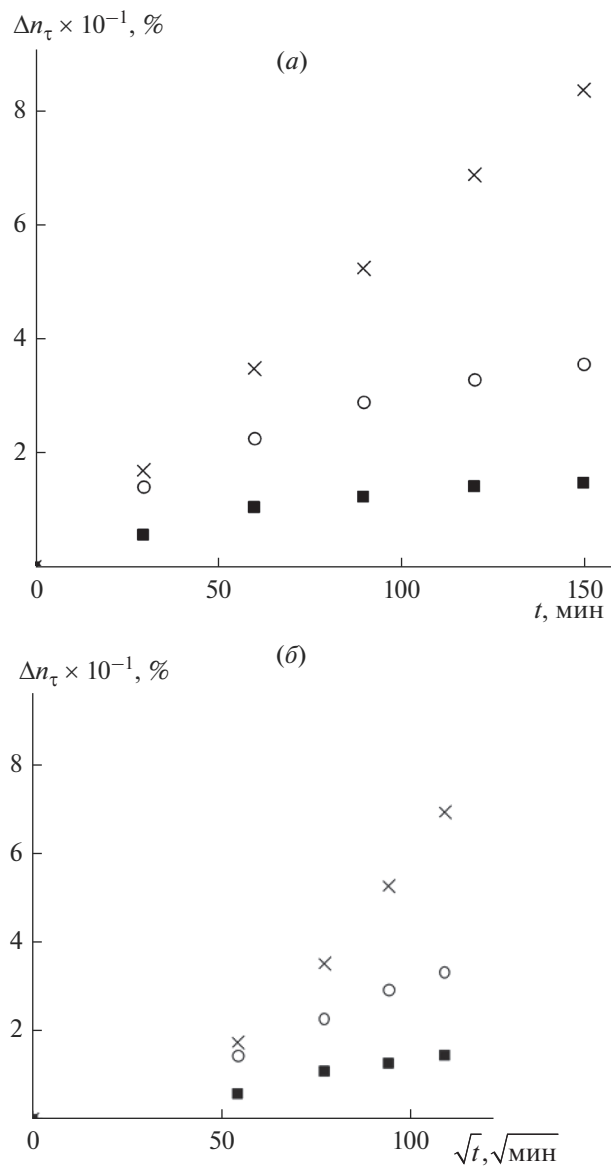


Рис. 1. Данные о коррозии стекол в растворе Рингера при температуре 121°C: × – стекло НС-1; ○ – стекло 29ДГ; ■ – стекло 5СЛ.

нение массопереноса (волновая модель), начально-краевая задача для которого как для гиперболического уравнения в частных производных имеет вид [5–7]:

$$\tau \frac{\partial^2 Z}{\partial t^2} + \frac{dZ}{dt} = D^* \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$Z(x, 0) = 1, \quad \frac{dZ(x, 0)}{dt} = 0, \quad (x \geq 0); \quad Z(0, t) = 1, \quad (t > 0), \quad (2)$$

Таблица 2. Результаты изучения разрушения бинарных стекол в многокомпонентных солевых растворах

Диффузионная модель	Аппроксимирующая зависимость	Параметры	Na-15				Na-33
			Обработка	п/кип	б/кип	п/кип	б/кип
		Температура, °C	40	40	50	50	50
Релаксационная (волновая) модель диффузии	$\frac{t^2}{Q^2} = at + b$	$D^* \times 10^{12}$, см ² /с	6.1	9.2	7.7	10.5	5717
		$\tau \times 10^{-2}$, мин	3.5	3.0	2.0	1.6	46.8
		h^* , мкм	3.6	4.1	3.1	3.2	400.5
		s^2	0.3	0.1	0.04	3.7	0.2
		δ , %	3.1	1.2	1.4	13.4	7.1
Уравнение квазистационарного режима	$Q = a_1' \sqrt{t} + bl'$	$D \times 10^{12}$, см ² /с	1.7	5.7	8.0	59.9	459.9
		t_3 , мин	3.2	20.5	24.8	63.3	31.4
		h^0 , мкм	0.2	0.9	1.2	5.4	10.5
		s_1^2	100	100	100	100	100
		δ , % $\times 10^{13}$	11.8	1.9	21.8	13.1	6.7
Уравнение Фика	$Q = a_1 \sqrt{t}$	$D \times 10^{12}$, см ² /с	1.0	1.4	1.8	2.7	75.6
		s_2^2	13.4	20.4	10.6	10.1	52.7
		δ , %	24.2	28.6	20.4	24.9	39.8

Таблица 3. Результаты изучения разрушения многокомпонентных стекол в растворе Рингера

Диффузионная модель	Аппроксимирующая зависимость	Параметры	Стекло						
			5СЛ			29ДГ			НС-1
		Температура, °C	56	90	121	56	90	121	121
Релаксационная (волновая) модель диффузии	$\frac{t^2}{Q^2} = at + b$	$D^* \times 10^{12}$, см ² /с	0.32	0.7	0.8	68.6	96.7	706.5	7134
		τ , мин	194.0	89.8	15.3	18.1	2.5	1.8	3.9
		h^* , мкм	0.6	0.6	0.3	2.7	1.2	2.8	12.9
		s^2	11.2	9.3	0.8	9.6	2.1	7.2	0.1
		δ , %	17.0	7.9	6.1	9.9	10.1	27.1	2.5
Уравнение квазистационарного режима	$Q = a_1' \sqrt{t} + bl'$	$D \times 10^{12}$, см ² /с	0.2	0.7	0.9	65.7	92.8	284.3	7488
		t_3 , мин	7.8	10.1	2.7	1.4	0.3	5.1	0.3
		h^0 , мкм	1.0	0.2	0.3	0.8	0.4	3.3	4.0
		s_1^2	36.6	34.7	0.8	34.6	1.6	6.1	0.1
		δ , %	13.4	9.0	5.9	8.9	7.7	16.1	2.2
Уравнение Фика	$Q = a_1 \sqrt{t}$	$D \times 10^{12}$, см ² /с	0.1	0.4	0.7	58.2	87.1	559.9	6783
		s_2^2	0.2	0.1	0.01	0.04	0.03	0.2	0.01
		δ , %	24.4	16.1	8.3	10.3	8.3	22.2	3.5

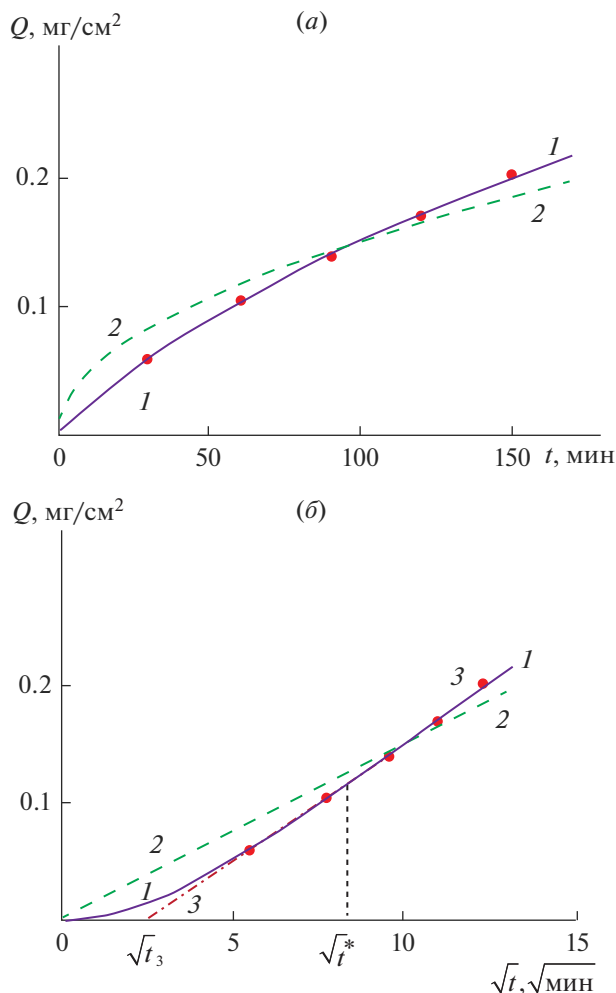


Рис. 2. Зависимость выхода бора из стекла НС-1 в раствор Рингера от времени выщелачивания стекла и от корня квадратного из этого времени.

Точки – экспериментальные данные по выходу бора в раствор; 1, 2 – кривые, рассчитанные по релаксационной модели и уравнению Фика соответственно; 3 – прямая, аппроксимирующая данные при выходе $Q(\sqrt{t})$ на квазистационарный режим.

где $Z = (C - C_{гр}) / (C_n - C_{гр})$ – безразмерная концентрация; $C(x, t)$, C_n , $C_{гр}$ – объемная концентрация переносимого вещества: текущая, начальная и на границе образца с реагентом соответственно ($C_n > C_{гр}$); D^* – коэффициент диффузии; τ – время концентрационной релаксации. Уравнение (1) представляет собой обобщенную модель переноса, предельными формами которой являются: волновое уравнение, проявляющее свои свойства на начальной стадии развития процесса, и уравнение Фика, адекватно описывающее процесс на развитой его стадии. Представленная модель использовалась для обработки экспериментальных данных коррозии бинарных и многокомпонентных стекол. Данные расчетов сведены в табл. 2 и 3, где D^* , D – коэффициент

диффузии; s^2 , s_1^2 , s_2^2 – дисперсия адекватности моделей; δ – среднее относительное отклонение расчетных значений от экспериментальных; h^* – ширина диффузионной зоны, сформировавшееся за время “задержки”; h^0 – толщина гипотетического слоя, ответственного за “задержку” диффузии; τ – время релаксации; t_3 – время “задержки”, п/кип – стекло подвергалось обработке кипячением, б/кип – стекло не подвергалось обработке кипячением.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что с увеличением температуры коэффициент диффузии стекла Na-15 растет, но он несколько ниже у образцов стекла Na-15, которое подвергалось предварительному кипячению. Обработка кипячением в 1н НС1 приводит к образованию поверхностного слоя с градиентом концентраций Na^+ . Это и является причиной уменьшения коррозии стекла Na-15, подверженного предварительной обработке. При рассмотрении стекла с большим содержанием натрия (Na-33) видно, что оно является менее химически устойчивым, так как его коэффициент диффузии в 500 раз больше, чем у стекла Na-15.

Из табл. 3 видно, что коэффициент диффузии для 5СЛ на порядок ниже, чем для 29ДГ и на два порядка ниже, чем для НС-1, что, вероятно, связано с наличием в слое продукта разрушения стекла 5СЛ трудно растворимых соединений La и Zr, блокирующих перенос щелочных ионов в реагент.

Время задержки диффузии служит оценкой благоприятного периода жизнедеятельности культур. В соответствии с результатами это время уменьшается с ростом температуры для каждого изученного стекла.

Графические зависимости выхода вещества в раствор, рассчитанные по разным моделям на примере системы стекло–раствор АЗ при температуре 121°C приведены на рис. 2.

Экспериментально полученные зависимости удельной массы образца Q от времени выщелачивания отражают “задержку” диффузии и имеют вид кривой 1 на рис. 2.

Лишь при выходе на квазистационарный режим (при $t > t^*$) эти зависимости могут быть хорошо описаны отрезком прямой 3, не выходящей из начала координат. t^* – время “задержки” диффузии, а величина h^* является шириной диффузионной зоны, сформировавшейся за это время. Ранее [8], в качестве толщины гипотетического слоя, ответственного за “задержку” диффузии использовалось $h^0 = 2\sqrt{Dt_3/\pi}$, где t_3 – мнимое время “задержки” диффузии. В настоящей работе в качестве такой характеристики принята h^* . Для рассмотренного примера $t_3 = 6.7$, $t^* = 67.8$. Как видно из полученных результатов в табл. 2 и 3, как правило, $h^* > h^0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для описания процесса выщелачивания стекол с учетом релаксации (эффекта “запаздывания”) диффузионных потоков использовалось хорошо известное гиперболическое уравнение массопереноса – релаксационная (или волновая) модель. Данная модель была использована при обработке экспериментальных данных по выщелачиванию бинарных и многокомпонентных стекол при их взаимодействии с некоторыми моделями биорастворов. Получено достаточно хорошее согласие выходящей из начала координат модельной зависимости $Q(\sqrt{t})$ с экспериментом. Определено значение времени процесса, по истечении которого экспериментальные данные могут быть аппроксимированы отрезком прямой, не выходящей при этом из начала традиционных координат (Q, \sqrt{t}) . При сравнении результатов расчета по релаксационной и классической диффузионным моделям наибольшей точностью обладает релаксационная модель. Отклонение расчетных значений кинетических характеристик процесса от экспериментальных не превосходит погрешности эксперимента. Обработка результатов

рассмотренного эксперимента доказывает состоятельность методики расчета по релаксационной диффузионной модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лысенко Л.Н., Воробьева Л.М.* О химической устойчивости и биорезистентности стекол медицинского назначения // Физ. и хим. стекла. 1979. Т. 5. № 4. С. 488–491.
2. *Картавова О.Г., Лысенко Л.Н.* Изучение процесса коррозии бинарных стекол щелочно-силикатных стекол в многокомпонентных солевых растворах // Физ. и хим. стекла. 1984. Т. 10. № 2. С. 204–206.
3. *Сиренек В.А., Алой А.С.* Расчет кинетики водоустойчивости стекол применительно к источникам ионизирующего излучения на основе цезия-137 // Изв. Вузов. Химия и химич. технология. 2003. Т. 46. вып. 8. С. 102–107.
4. *Сиренек В.А., Антропова Т.В.* Расчет кинетики выщелачивания натриво–боросиликатных стекол в водных растворах кислот // Физ. и хим. стекла. 2006. Т. 32. № 6. С. 841–844.
5. *Таганов И.Н., Сиренек В.А.* Волновая диффузия. СПб.: НИИХ СПбГУ. 2000. 212 с.
6. *Сиренек В.А.* К расчету кинетики развития диффузионной зоны в системах твердое тело–реагент с учетом инерционности массопереноса // Физ. и хим. стекла. 2003. Т. 29. № 4. С. 507–518.
7. *Сиренек В.А., Шеголев В.В.* Особенности массопереноса в твердых телах. “Волновая диффузия” // Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий / Под. ред. Г.М. Островского. СПб.: АНО НПО “Профессионал”. 2004. С. 296–302.
8. *Белюстин А.А., Шульц М.М.* Взаимодействие катионов и сопутствующие процессы в поверхностных слоях щелочносиликатных стекол, обработанных водными растворами // Физ. и хим. стекла. 1983. Т. 9. № 1. С. 3–27.