

Повышение эксплуатационных свойств неорганических стекол выщелачиванием кислыми газами

Василий Андреевич Шарагов,

доктор хабилитат, главный научный сотрудник, доцент,
государственный университет им. А. Руссо, Бэлць

***Abstract:** Thermochemical treatment by gases reagents in laboratory experiments increases water resistance of glass in 5 times, acid resistance – in 7 times, alkali resistance by 30 %, mechanical strength by 70 %, impact strength by 50 %, thermal stability and microhardness by 15 %. In industrial conditions the treatment with fluoride- and chlorine-containing reagents of industrial glasses for different purposes improves its chemical resistance by 1-2 orders, while the mechanical strength of glass increases by 30 %. Modification of sheet glass surface in industrial experiments is followed by an increase of its water resistance in 9 times, at this central symmetrical flexural strength grows by 30 %, the impact of strength increases by 20 %.*

***Ключевые слова:** стекло, выщелачивание, кислый газ, химическая стойкость, механическая прочность, термостойкость, микротвердость.*

1. Введение

Стекло является одним из наиболее древних материалов, полученных искусственным путем. Сегодня стекло применяется во всех сферах человеческой деятельности: промышленности, строительстве, науке, космонавтике, военном деле, медицине и др. Отличительными свойствами стекла являются прозрачность (в случае необходимости оно легко окрашивается в любой цвет и оттенок) и долговечность. Кроме того, стекло водо- и газонепроницаемо, не выделяет токсичных веществ, не имеет запаха, легко моется и дезинфицируется, имеет эстетичный вид и т. д. Для получения стекла применяют дешевые сырьевые материалы (песок, известняк, доломит, различные горные породы и отходы производства), запасы которых практически неисчерпаемы. В Республике Молдова из производимых химических продуктов наиболее значимым является стекло.

Стеклу, как и любому материалу присущи недостатки. Эффективность применения стекла существенно ухудшается из-за его низкой механической прочности, плохой термостойкости и недостаточной химической стойкости. Так, например, потери листового стекла на стадиях транспортировки и хранения составляют 10-20 %, достигая в некоторых случаях и более высоких значений. Из-за низкой механической прочности бой стеклянной тары при производстве, транспортировке, на разливочных и расфасовочных линиях составляет в среднем 3-5 %. Аналогичного уровня потери наблюдаются и для других стеклоизделий массового производства (сортовой посуды, светотехнических изделий, труб, химико-лабораторной посуды и т. д.).

К настоящему времени разработан целый ряд способов повышения термомеханических свойств и химической стойкости стекла. Существенным недостатком многих методов является необходимость изменения технологии производства стеклоизделий. Это требует больших капитальных затрат,

снижает производительность труда и резко повышает себестоимость выпускаемой продукции [1, с.16-26].

Цель настоящих исследований заключалась в выяснении возможности повышения эксплуатационных свойств неорганических стекол разного назначения путем выщелачивания их кислыми газами.

2. Сущность метода выщелачивания стекла кислыми газами

Многие столетия выщелачивание поверхности стекла кислыми газами являлось сопутствующим и неуправляемым процессом при отжиге и отопке стеклоизделий. Стеклоделы давно подметили, что наличие на поверхности отоженных изделий пленки сизого налета свидетельствует о повышенных физико-химических свойствах стекла [2, с.169-174].

Стекла массового производства (листовые, тарные, сортовые, медицинские, светотехнические и др.) содержат от 12 до 18 % щелочных оксидов. В процессе эксплуатации из стекла под воздействием реагентов разной природы (воды, растворов разных веществ, кислых газов) щелочные катионы частично удаляются из его поверхностного слоя. Изменение состава и структуры поверхностного слоя стекла приводит к изменению его свойств [1, с.16-26].

Отжиг стеклоизделий в лерах, отапливаемых природным газом и мазутом, сопровождается выщелачиванием поверхности стекла. Объясняется это тем, что топливо в виде примеси содержит серу, при сжигании которой образуется диоксид серы. Известно, что кислые газы (оксиды серы и азота, хлорид и фторид водорода и др.) активно выщелачивают неорганические стекла [1, с.20]. Признаком выщелачивания стекла кислыми газами является образование на поверхности стекла налета, представляющего собой тонкую пленку продуктов реакции. Экстракция из стекла катионов щелочных металлов кислыми газами объясняется тем, что данные катионы наиболее слабо удерживаются в структурном каркасе стекла.

Механизм выщелачивания стекла кислыми газами включает большое число химических и физических явлений, из которых следует выделить три одновременно протекающих процесса [3, с.98-105]. Вначале щелочные катионы Me^+ (Na^+ , K^+) диффундируют из толщи стекла к его поверхности. Затем происходит обмен Me^+ из стекла на H^+ из газовой среды. На заключительной стадии щелочные катионы реагируют с кислыми газами. Продукты реакции или оседают на поверхности стекла в виде налета, или испаряются в газовую среду.

Нами исследовано влияние следующих факторов на процесс выщелачивания стекла кислыми газами: температуры, химических составов стекла и газовой среды, продолжительности термохимической обработки, концентрации и влажности газообразного реагента, дополнительной термообработки, состояния поверхности образцов и воздействия электромагнитных полей.

3. Эксплуатационные свойства неорганических стекол, выщелоченных кислыми газами

Объектами исследований являлись промышленные стеклоизделия разного назначения и синтезированные стекла. Эксперименты проводились на образцах листового стекла, стеклянной тары (бутылках, банках, флаконах), изделиях из светотехнического, сортового, медицинского, изоляторного и химико-лабораторного стекла.

Для определения влияния химического состава стекла на взаимодействие с химически активными газами применялись синтезированные стекла в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, где $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и B_2O_3 . Эксперименты также проводились с бессиликатными стеклами на основе Al_2O_3 , Ga_2O_3 и CaO .

В качестве газообразных веществ применялись технические SO_2 , CO_2 , CF_2Cl_2 , CHF_2Cl и смеси этих газов. Для термохимической обработки также применялись растворы HF , HCl , HBr , HI , HNO_3 и NH_4OH , сера, аммонийные соли и другие твердые вещества.

Для большинства видов промышленных стеклоизделий наиболее важными эксплуатационными свойствами являются механическая прочность, термостойкость, химическая стойкость и микротвердость. В лабораторных экспериментах нами определялись следующие свойства стекла: водо-, кислото- и щелочестойкость, прочность при центрально-симметричном изгибе, прочность при изгибе, прочность на сжатие, ударная вязкость, микротвердость, и термостойкость. В производственных условиях стеклоизделия испытывались в соответствии с действующими стандартами и по специально разработанным методикам.

В проведенных экспериментах автор достиг повышения химической стойкости стекла при использовании для обработки диоксида серы, дифтордихлорметана, дифторхлорметана, диоксида азота, хлорида и фторида водорода, а также смесей диоксида серы с дифтордихлорметаном при их разном объемном соотношении. Пример влияния температуры обработки некоторыми газовыми реагентами на водостойкость листового стекла показано на рис. 1.

Образцы листового стекла обрабатывались реагентами в течение 15 мин, при этом объем газовых реагентов составлял 15 л. Водостойкость необработанного стекла равнялась $8,7 \text{ мкмоль Na}_2\text{O} / \text{дм}^2$.

Из данных рис. 1 следует, что обработка при температуре 300°C практически не изменяет водостойкость стекла, но уже при 400°C заметно уменьшается экстракция Na^+ водой. При повышении температуры обработки CF_2Cl_2 от 300 до 600°C потери стеклом Na_2O уменьшаются в 4,5 раза. Обработка SO_2 также повышает водостойкость стекла, но в меньшей мере, чем обработка CF_2Cl_2 . Однако наибольший эффект в улучшении водостойкости стекла получен при обработке его смесью CF_2Cl_2 с SO_2 в объемном соотношении 1:1. Стекло, обработанное смесью газов при температуре 400°C ,

имело такую же водостойкость, какая достигается обработкой CF_2Cl_2 при 500°C , а SO_2 – при 600°C .

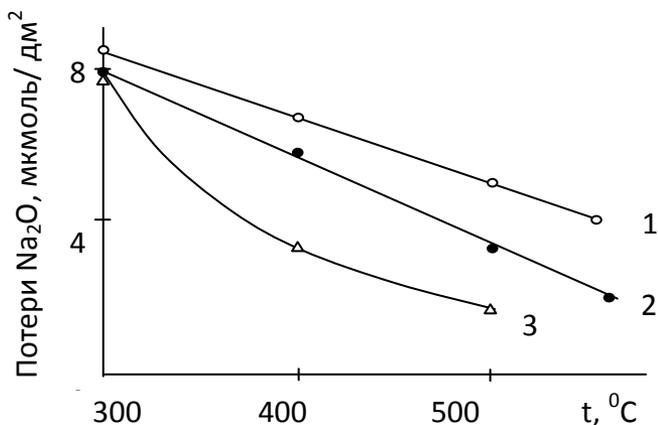


Рис. 1. Зависимость водостойкости листового стекла от температуры обработки диоксидом серы (1), дифтордихлорметаном (2) и смесью диоксида серы с дифтордихлорметаном в объемном соотношении 1:1 (3).

Взаимодействие стекла со смесью CF_2Cl_2 с SO_2 при температуре 600°C происходило очень энергично, вследствие чего налет "пригорал" и не полностью смывался водой. Вследствие этого на рис. 1 значение водостойкости при температуре 600°C не приведено.

Водостойкость листового стекла, обработанного диоксидом углерода, не отличалось от водостойкости необработанных образцов, что свидетельствует об отсутствии процесса выщелачивания.

Для сравнительной оценки эффективности повышения водостойкости стекла с помощью обработки газообразными реагентами автором определена водостойкость свежего химико-лабораторного стекла "Simax" (т. е. не бывшего в употреблении), которая составила 5,5 мкмоль $\text{Na}_2\text{O}/\text{дм}^2$ поверхности образца. Данные рис. 1 наглядно показывают, что для получения листового стекла, водостойкость которого сравнима по этому показателю со стеклом "Simax", достаточно провести обработку листового стекла CF_2Cl_2 при температуре 420°C , а смесь CF_2Cl_2 с SO_2 – при температуре 350°C . Обработка листового стекла химически активными газами при температуре 600°C позволит достигнуть величины водостойкости, превышающей в 3-4 раза показатель стекла "Simax".

Влияние термохимической обработки газами на кислотостойкость стекла в литературе не описано. Автор установил, что обработка листового стекла дифтордихлорметаном повышает его кислотостойкость в несколько раз. Влияние температуры на кислотостойкость обработанного стекла отражено в табл. 1 (объем газа для обработки составлял 15 л, продолжительность – 15 мин).

Таблица 1

Кислотостойкость листового стекла в зависимости от температуры обработки дифтордихлорметаном

Температура, °С	Потери массы, мг/дм ² поверхности стекла	Повышение кислотостойкости, %
300	7,20	100
400	6,04	119
500	1,47	490
600	1,05	686

Кислотостойкость необработанного стекла составила 7,20 мг/дм², в то время как обработка при температуре 600⁰С уменьшила потери массы образцов до 1,05 мг/дм² [252]. Следовательно, выщелачивание стекла CF₂Cl₂ приводит к резкому повышению его кислотостойкости.

Значительно меньший эффект получен при испытании стекла на щелочестойкость. Так, например, при повышении температуры от 300 до 600⁰С потери массы стекла, обработанного CF₂Cl₂ (объем газа – 15 л), уменьшаются на 30 %, в то время как водо- и кислотостойкость в аналогичных условиях улучшаются в 5-7 раз. Объясняется это тем, что при испытании на щелочестойкость стравливается поверхностный слой стекла толщиной примерно 1 мкм, то есть удаляется структурно-измененный слой, обеспечивающий повышение свойств стекла [3, с.94].

Автор провел многочисленные производственные эксперименты по улучшению химической стойкости стеклянной тары за счет обработки разными газообразными реагентами на стекольных заводах Украины, России и в нашей стране. Термохимической обработке подвергались бутылки и флаконы из обесцвеченного и темно-зеленого стекла вместимостью от 0,05 до 0,7 л и банки от 0,2 до 1,0 л, которые вырабатывались на автоматах секционного, роторного и карусельного типов. Пример эффективности термохимической обработки бутылок на Кишиневском стекольном заводе на водостойкость стекла показан в табл. 2.

Таблица 2

Водостойкость бутылок, обработанных газовыми реагентами

Газ	Расход газа на бутылку, мл	Объемная доля газа, %	Водостойкость, мг Na ₂ O	Характер налета выщелачивания
	0,05	0,01	0,096	отсутствует
	0,1	0,02	0,093	отсутствует

CF ₂ Cl ₂	0,25	0,05	0,058	отсутствует
	0,5	0,10	0,000	следы
	2,0	0,4	0,006	интенсивный
	5,0	1,0	0,012	"пригорает"
	25,0	5,0	0,009	"пригорает"
CHF ₂ Cl	0,25	0,05	0,062	отсутствует
	0,5	0,10	0,000	следы
	1,0	0,2	0,003	слабый
	2,0	0,4	0,012	интенсивный
SO ₂	0,5	0,10	0,071	следы
	5,0	1,0	0,030	слабый
	25,0	5,0	0,019	интенсивный
CF ₂ Cl ₂ с SO ₂ (1:1)	0,1	0,02	0,048	слабый
	0,5	0,10	0,000	интенсивный
	10,0	2,0	0,022	"пригорает"
NO ₂	25	5,0	0,063	отсутствует
HCl	0,5	0,1	0,042	слабый
	5,0	1,0	0,000	интенсивный
	25	5,0	0,012	"пригорает"
HF	0,5	0,1	0,000	следы
	5,0	1,0	0,014	интенсивный
	25	5,0	0,020	"пригорает"
CO ₂	200,0	40	0,096	отсутствует
Без обработки	-	-	0,096	отсутствует

Допустимое значение водостойкости по ГОСТ 13906-78 составляет не более 0,108 мг Na₂O. Табличные данные показывают, что необработанные бутылки по водостойкости соответствуют требованиям стандарта. Термохимическая обработка бутылок CF₂Cl₂ и CHF₂Cl резко улучшает их

водостойкость. На достигаемый эффект влияют температура стекла и газа, продолжительность обработки, количество газового реагента, вводимого в одну бутылку, вместимость изделий и их конфигурация и другие факторы. В проведенных экспериментах температура стеклянной тары составляла 500-700⁰С, продолжительность обработки не превышала 1-2 с, расход газа на одну бутылку изменялся от 0,1 до 25,0 мл, объемное соотношение между газовым реагентом и воздухом для его раздувания изменялось от 1:10 до 1:99.

Необходимо подчеркнуть, что повышение водостойкости бутылок достигалось по двум принципиально различным режимам обработки. В первом случае в бутылку подавался объем фторхлорсодержащего реагента от 2,0 до 25,0 мл. В результате взаимодействия на поверхности стекла образовывался интенсивный белый налет, что свидетельствует о протекании процесса выщелачивания. Реакция стекла с газами протекает практически мгновенно и очень энергично. На некоторых бутылках отмечалось "пригорание" налета, который не полностью смывался водой, что отразилось на результатах по определению водостойкости стекла.

Радикальное повышение водостойкости бутылок достигалось по второму режиму обработки, когда в одно изделие вводилось менее 2,0 мл фторсодержащего газа. Из данных табл. 2 видно, что водостойкость бутылок при этом не превышала 0,003 мг Na₂O или Na⁺ вообще не экстрагировался из стекла водой. На поверхности стекла при указанном режиме обработке получался едва заметный налет, а иногда он совсем отсутствовал. Следовательно, в этом случае выщелачивания поверхности стекла практически не происходило. Механизм такого взаимодействия обсудить в данной статье не представляется возможным.

Таким образом, для радикального повышения водостойкости бутылок оптимальный объем фторсодержащего газа на одно изделие составляет примерно 0,1 % от его вместимости. Выщелачивание бутылок сернистым газом повышает водостойкость стекла, но в меньшей мере, чем обработка фреонами. Наиболее слабое влияние на водостойкость стекла оказывает NO₂, а CO₂ вообще не изменяет водостойкость бутылок. Наиболее эффективно выщелачиваются бутылки смесью дифтордихлорметана с диоксидом серы (см. табл. 2).

Автор разработал способ повышения химической стойкости разных видов *отожженных* промышленных стеклоизделий (т. е. после их выработки), а также находившихся на хранении и бывших в эксплуатации [4-7].

Сущность предложенного способа заключается в следующем. Внутрь изделия при комнатной температуре вводится определенное количество реагента, а затем проводится термообработка, во время которой происходит модификация поверхности стекла. В исследованиях применялись различные виды полых стеклоизделий: тара (бутылки, флаконы, банки) из обесцвеченного, темно-зеленого и коричневого стекол, рассеиватели из

бесцветного и молочного накладных стекол, химико-лабораторная и сортовая посуда, ампулы из медицинского стекла.

Реагенты в стеклоизделия подавали, как в газообразном состоянии, так и в виде растворов и твердых веществ. Эксперименты выполнялись в лабораторных и заводских условиях. Эффект в повышении химической стойкости стекла сопоставим с обработкой свежееотформованных стеклоизделий (в горячем состоянии). Разработанный способ „восстановления” химической стойкости стекла приемлем как для отдельных изделий (например, музейных экспонатов), так и для больших партий промышленных стеклоизделий. Достоинство этого способа заключается также в возможности одновременной обработки разных видов стеклоизделий, причем неодинакового химического состава.

Термохимическая обработка химически активными газами способствует повышению термомеханических свойств стекла. Механическая прочность листового стекла, обработанного газовыми реагентами, характеризовалась сопротивлением к статическим нагрузкам (прочностью при центрально-симметричном изгибе) и динамическим (ударной вязкостью). Изменение состояния поверхности обработанного стекла определялось измерением его микротвердости.

Результаты испытания на механическую прочность партии из 100 образцов стекла, обработанного при температуре 500°C в течение 15 мин дифтордихлорметаном (объем газа составлял 15 л), приведены в табл. 3.

Таблица 3

Прочность листового стекла при центрально-симметричном изгибе до и после термохимической обработки

Состояние поверхности стекла	Прочность, МПа				S, МПа	W, %
	$\sigma_{\text{ср.}}$	σ_{min}	σ_{max}	$\sigma_{\text{вер.}}$		
Без обработки	171	48	342	134	62	36,2
Обработка CF_2Cl_2	287	70	617	270	95	33,1

Средняя прочность стекла после выщелачивания возрастает на 68 %, при этом уменьшается коэффициент вариации W, но возрастает исправленное среднее квадратическое отклонение отдельного результата S. Известно, что реальную прочность стекла необходимо оценивать его минимальным уровнем прочности, а не средним или максимальным значением [8]. Выщелачивание стекла CF_2Cl_2 повышает его минимальную прочность в 1.5 раза, что особенно важно.

Обработка стекла CF_2Cl_2 при температуре 600°C повышает его среднюю ударную прочность на 54 %, о чем свидетельствуют данные рис. 2.

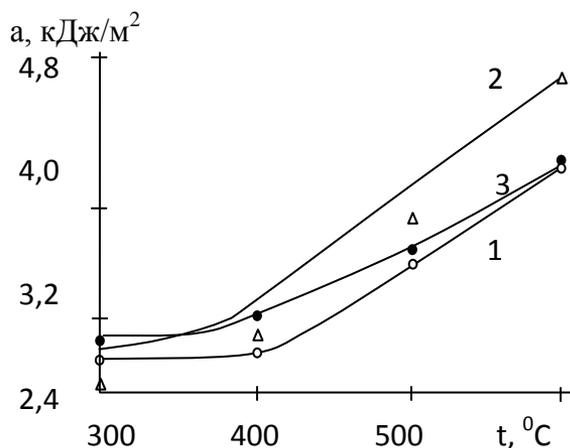


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости листового стекла от температуры обработки диоксидом серы (1), дифтордихлорметаном (2) и смесью диоксида серы с дифтордихлорметаном в объемном соотношении 1:1 (3).

Применение в аналогичных условиях SO_2 привело к такой же степени упрочнения. Интенсификация процесса выщелачивания образцов смесью CF_2Cl_2 с SO_2 в объемном соотношении 1:1 не увеличила ударную вязкость стекла по сравнению с обработкой отдельными взятыми реагентами (см. рис. 2).

При термохимической обработке поверхности стеклотары газообразными реагентами ее механическая прочность (сопротивление внутреннему гидростатическому давлению и сопротивление усилию сжатия в направлении перпендикулярном к стенкам корпуса) возрастает на 10-20 %. Обработка листового стекла на стадии формования (в районе нижних холодильников) CF_2Cl_2 приводит к улучшению его водостойкости в 9 раз и повышает на 30 % среднюю прочность при центрально-симметричном изгибе, причем ее минимальный уровень возрастает вдвое.

Выщелачивание промышленных стеклоизделий разного назначения газообразными реагентами приводит к уплотнению поверхностного слоя стекла, о чем свидетельствует повышение его микротвердости на 10-20 % (при нагрузке на индентор алмазной пирамиды 0,2 Н). Повышение твердости стекла способствует снижению потертости поверхности изделий и улучшению их внешнего вида.

Автором проведены исследования по установлению термостойкости листового и тарного стекла, подвергнутого обработке кислыми газами в лабораторных и производственных условиях. После термохимической обработки термостойкость стекла возрастает в среднем на 10-15 %.

Проведенные исследования позволяют заключить, что главными причинами повышения химической стойкости, механической прочности и термостойкости стекла, подвергнутого термохимической обработке газами, являются выщелачивание поверхностного слоя и его уплотнение, уменьшение

разрывов кремнекислородного каркаса и ослабление действия поверхностных дефектов.

Выводы

1. Термохимическая обработка промышленных стекол в лабораторных условиях газообразными реагентами повышает их прочность при статических и динамических нагрузках в 1,5-1,7 раза, микротвердость на 10-20 % (при нагрузке 0,2 Н), водо- и кислотостойкость в 3-7 раз, щелочестойкость на 30 %, термостойкость на 10-15 %. Наибольший эффект в улучшении химической стойкости и механических свойств достигается при выщелачивании стекла смесями дифтордихлорметана с диоксидом серы, наименьшей – при использовании диоксида серы. Диоксид углерода не изменяет свойства стекла.

2. В производственных условиях термохимическая обработка стеклянной тары разной вместимости и конфигурации фторхлорсодержащими газами повышает на 1-2 порядка химическую стойкость и на 10-20 % механическую прочность стекла. При оптимальном режиме обработки стеклянной тары объем фторсодержащего реагента на одно изделие составляет примерно 0,1 % от его вместимости. Обработка листового стекла на стадии формования дифтордихлорметаном приводит к улучшению его водоустойчивости в 9 раз и повышает на 30 % среднюю механическую прочность, причем ее минимальный уровень возрастает вдвое, что особенно важно.

Использованная литература:

1. Бутаев, А. М. *Прочность стекла*. Махачкала: Дагестан. госуд. университет, 1997. 253 с.
2. Безбородов, М. А. *Химическая устойчивость силикатных стекол*. Минск.: Наука и техника, 1972. 304 с.
3. Шарагов, В. А. *Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами*. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
4. Universitatea de Stat "A. Russo" / *Procedeu de tratament termochimic*: Şaragov, V. : Brevet de invenție al Republicii Moldova Nr 379 C2. С 03С 23/ 00. ВОПІ. Nr 1 de la 31.01.96.
5. Бельцкий государственный педагогический институт им. А. Руссо / *Способ термохимической обработки*: Шарагов В. А. // Патент Российской Федерации № 1 812 166. С 03С 23/00. Бюл. изобр. № 16 от 30.04.93.
6. Sharagov, V. A. *Increasing chemical stability of annealed hollow glassware*. Glass and Ceramic. 1993. V. 50, №7. P. 280–282. // Стекло и керамика (Москва). 1993. № 7. С. 5-7.
7. Шарагов, В. А. *Повышение химической стойкости отожженных полых стеклоизделий*. Стекольная промышленность. Экспресс-обзор ВНИИЭСМ (Москва). 1992. Вып. 1. С. 19-21.

8. Бреховских С. М., Кулаков В. М. *Критерии и методы оценки конструкционной прочности стекла*. Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол. Москва, 1972. С. 36-43.