

## ПОВЫШЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКЛЯННОЙ ТАРЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

**Василий Шарагов,**

*доктор хабилитат, главный научный сотрудник, доцент,  
Государственный университет им. Алеку. Руссо, Бэлць*

**Галина Курикеру,**

*ассистент, докторант,  
Государственный университет им. Алеку. Руссо, Бэлць*

**Abstract:** *The article characterizes the notion of chemical resistance of glass and offers its classification. The influence of thermochemical treatment of fluorine-containing reagents on the chemical resistance of glass containers was investigated in industrial conditions. Difluorodichloromethane, difluorochloromethane, solution of hydrofluoric acid and ammonium fluoride were used in the experiments. There were developed two methods to improve the chemical stability of the glass containers. The possible mechanisms of changing the composition and structure of surface layers of container glass, subjected to fluorine containing reagents, were discussed.*

**Ключевые слова:** *химическая устойчивость, тарное стекло, фторсодержащий реагент, дифтордихлорметан, дифторхлорметан, термохимическая обработка, выщелачивание, микротвердость.*

### 1. Введение

Химическая устойчивость характеризует способность стекла противостоять разрушающему воздействию разного рода реагентов – жидких, газо- и парообразных, пылевидных и др. Реагенты по характеру взаимодействия со стеклом делятся на две группы. К первой группе реагентов относятся вода, нейтральные и кислые растворы (за исключением плавиковой и фосфорной кислот), у которых  $\text{pH} \leq 7$ . Вторую группу реагентов составляют реагенты с  $\text{pH}$  выше 7, т. е. щелочные растворы. По механизму реакции со стеклом ко второй группе также относятся плавиковая и фосфорная кислоты [1].

Под воздействием реагентов первой группы из поверхностного слоя силикатного стекла чаще всего экстрагируются щелочные компоненты, при этом в целом объем образца стекла не изменяется. Реагенты второй группы полностью разрушают кремнекислородный каркас стекла, в результате чего

первоначальный объем образца уменьшается, вплоть до его полного растворения [2].

Ко многим видам стеклоизделий массового производства (стеклянной таре, сортовой посуде, листовому стеклу, химико-лабораторным и медицинским изделиям и др.) предъявляются повышенные требования к химической устойчивости. Так, например, в некоторых случаях химическая устойчивость стеклотары является недостаточной, вследствие чего портятся хранимые в ней продукты [3]. Снижение химической устойчивости стеклоизделий связано с целым рядом факторов: повышенным содержанием в составе стекла щелочей, неблагоприятными условиями хранения и транспортирования продукции (повышенной влажностью, загрязненностью воздуха разными примесями и т. п.), нарушением режима формования и охлаждения изделий, плохим качеством отжига и др. [1].

По характеру изменения состава и структуры стекла методы повышения его химической устойчивости делятся на две группы:

1) разработка специальных составов стекол с повышенной химической устойчивостью **всей массы** изделий и

2) обработка стеклоизделий разными соединениями с целью повышения химической устойчивости **только поверхностных слоев** стекла [4]. Первый путь обеспечивает стабильность химической устойчивости стекла во времени, но при этом усложняется технология производства и значительно возрастает себестоимость продукции, что является неприемлемым для большинства видов стеклоизделий массового назначения.

Во втором случае для модифицирования состава и структуры поверхностных слоев стекла применяются различные виды обработок: выщелачивание кислыми газами, нанесение всевозможных покрытий, огневая отопка и др. Такой путь обеспечения повышенной химической устойчивости стеклоизделий не требует больших капитальных затрат, однако повреждение или удаление модифицированного слоя приводит к ухудшению химической устойчивости стекла [4].

Наиболее высокой эффективностью для повышения химической устойчивости стекла отличается метод выщелачивания кислыми газами. Исследования в данной области проводятся с двадцатых годов прошлого столетия. Заслуживают внимание следующие наиболее значимые работы: [4-10 и др.].

Цель настоящих исследований заключалась в разработке метода повышения химической устойчивости стеклянной тары термохимической обработкой фторсодержащими реагентами.

## **2. Методика эксперимента**

Объектами исследований являлись бутылки и флаконы из обесцвеченного и темно-зеленого стекла вместимостью от 0,05 до 1,5 л и банки из

обесцвеченного стекла вместимостью от 0,2 до 1,0 л. Стеклоформующая таря выработывалась на стеклоформующих машинах секционного и роторного типов.

В качестве фторсодержащих реагентов применялись дифтордихлорметан, дифторхлорметан, раствор фтористоводородной кислоты и фторид аммония.

Термохимическая обработка стеклянной тары выполнялось в производственных условиях на охлаждающих столиках стеклоформующих автоматов и на конвейере при транспортировании изделий на отжиг. Режимы обработки свежееотформованной тары: температура стекла – изменялась от 500 до 600 °С, продолжительность – от 1 до 5 с. Никаких специальных мер предосторожности с обработанными изделиями не предпринималось.

Буылки и флаконы испытывали на водоустойчивость по методу выщелачивания внутренней поверхности стеклоизделий в соответствии с действующими стандартами. Методика анализа следующая. Буылки заполняются дистиллированной водой и кипятятся на водяной бане в течение 1 часа. Образовавшийся экстракт титруется сантимольярным раствором HCl в присутствии 2-3 капель метилрота. Одновременно испытывается пять буылков (или флаконов). Разброс данных от среднего значения водоустойчивости составлял не более  $\pm 0,003$  мг Na<sub>2</sub>O.

Для выявления структурных изменений, присуших процессу выщелачивания стекла кислыми газами, проводилось измерение его микротвердости. Микротвердость устанавливалась на микротвердомере ПМТ-3М по общепринятой методике [11]. Перед испытанием новой серии образцов проводилась проверка чувствительности механизма нагружения на кристаллах хлорида натрия. Для стабилизации скорости вдавливания алмазной пирамиды в стекло продолжительность нагружения во всех опытах составляла 15 с, а выдержка пирамиды в стекле – 5 с. На каждый образец наносилось не менее 10 уколов алмазной пирамидой. Для получения достоверных данных микротвердость измерялась равномерно по всей поверхности образца.

### **3. Полученные результаты и их обсуждение**

На первом этапе исследований для термохимической обработки стеклянной тары применялись фторхлорсодержащие реагенты, т. е. дифтордихлорметан и дифторхлорметан. В обычных условиях эти газы являются безвредными и химически инертными соединениями, которые в присутствии влаги при температуре выше 300 °С распадаются с образованием хлорида и фторида водорода.

После термохимической обработки фторхлорсодержащими реагентами водоустойчивость стекла резко улучшается. На достигаемый эффект влияют многие факторы: температура стекла и реагента; продолжительность обработки; объем и влажность газового реагента, вводимого в одно стеклоизделие; вместимость изделий и их конфигурация и др.

Пример эффективности применения термохимической обработки бутылок дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном для повышения водостойчивости стекла показан в табл. 1.

Таблица 1

Водостойчивость бутылок для соков вместимостью 0,5 л,  
обработанных фторсодержащими реагентами

Реагент	Расход газа на бутылку, мл	Объемная доля газа, %	Водостойчивость, мг Na <sub>2</sub> O	Характер налета выщелачивания
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,1	0,02	0,090	отсутствует
	0,25	0,05	0,055	отсутствует
	0,5	0,10	0,000	следы
	1,0	0,20	0,003	следы
	2,0	0,40	0,006	интенсивный
	5,0	1,0	0,012	"пригорает"
	10,0	2,0	0,006	"пригорает"
CHF <sub>2</sub> Cl	0,25	0,05	0,060	отсутствует
	0,5	0,10	0,000	следы
	1,0	0,2	0,003	слабый
	2,0	0,4	0,012	интенсивный
	5,0	1,0	0,009	"пригорает"
	10,0	2,0	0,006	"пригорает"
Без обработки	-	-	0,096	отсутствует

Допустимое значение водостойчивости по стандарту составляет не более 0,108 мг Na<sub>2</sub>O.

Табличные данные показывают, что необработанные бутылки по водостойчивости соответствуют требованиям действующего стандарта. Термохимическая обработка бутылок дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном резко улучшает их водостойчивость. В проведенных экспериментах расход газа на одну бутылку изменялся от 0,1 до 10,0 мл, объемное соотношение между газовым реагентом и воздухом в изделии изменялось от 1:5000 до 1:50.

Аналогичного характера результаты получены при обработке дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном бутылок той же вместимости, но другой конфигурации. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

Водоустойчивость бутылок для коньяка вместимостью 0,5 л,  
обработанных фторсодержащими реагентами

Реагент	Расход газа на бутылку, мл	Объемная доля газа, %	Водоустойчивость, мг Na <sub>2</sub> O	Характер налета выщелачивания
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,1	0,02	0,090	отсутствует
	0,25	0,05	0,072	отсутствует
	0,5	0,10	0,012	следы
	1,0	0,20	0,000	следы
	2,0	0,40	0,003	интенсивный
	5,0	1,0	0,012	"пригорает"
	10,0	2,0	0,015	"пригорает"
CHF <sub>2</sub> Cl	0,25	0,05	0,069	отсутствует
	0,5	0,10	0,009	следы
	1,0	0,2	0,000	слабый
	2,0	0,4	0,012	интенсивный
	5,0	1,0	0,006	"пригорает"
	10,0	2,0	0,012	"пригорает"
Без обработки	-	-	0,087	отсутствует

Сравнение результатов табл. 1 и табл. 2 показывает их близость (режимы термохимической обработки бутылок разных типов были одинаковыми). Незначительная разница в водоустойчивости разных типов бутылок, термохимически обработанных дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном, объясняется их разной конфигурацией.

Анализ результатов табл. 1 и табл. 2 также свидетельствует о следующем важном факте. Повышение водоустойчивости бутылок достигалось принципиально различными путями. В первом случае в бутылки подавался объем фторхлорсодержащего реагента от 2,0 до 10,0 мл. В результате реакции на поверхности стекла образовывался интенсивный белый налет.

Состав продуктов химической реакции тарных стекол с фторхлорсодержащими реагентами определялся при помощи рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, термического анализа, пламенной фотометрии и качественного химического анализа [12]. Нами однозначно установлено, что в результате термохимической обработки тарных стекол (обесцвеченного и темно-зеленого), как дифтордихлорметаном, так и дифторхлорметаном образуются хлориды натрия и калия. Интересно отметить, что в продуктах реакции тарных стекол с фторхлорсодержащими реагентами отсутствуют фториды. Наличие в продуктах реакции хлоридов натрия и калия является доказательством протекания процесса выщелачивания. Реакция стекла с фторхлорсодержащими реагентами протекает очень энергично (практически мгновенно). На некоторых бутылках отмечалось "пригорание" налета, который не полностью смывался водой, что отразилось на результатах по определению водоустойчивости стекла.

Радикальное повышение водоустойчивости бутылок достигалось по второму методу термохимической обработки, когда объемная доля фторхлорсодержащего реагента от общей вместимости изделия составляла примерно от 0,1 до 0,3 %. Из данных табл. 2 видно, что водоустойчивость бутылок при этом не превышала 0,003 мг  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{Na}^+$  вообще не экстрагировался из стекла водой. На поверхности стекла при указанном режиме обработке образовывался едва заметный налет выщелачивания или совсем отсутствовал. Следовательно, в этом случае выщелачивание поверхности стекла практически не происходило. Механизм такого взаимодействия не изучен.

Известно, что выщелачивание промышленных стеклоизделий разного назначения газообразными реагентами сопровождается уплотнением поверхностного слоя стекла. Об этом свидетельствует повышение микротвердости выщелоченного стекла на 10-20 % (при нагрузке на индентор алмазной пирамиды 0,2 Н) [4]. Измерение микротвердости тарных стекол, обработанных дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном по первому методу, подтверждает протекание процесса выщелачивания. По второму методу термохимической обработки стеклянной тары фторхлорсодержащими реагентами микротвердость стекла не изменялась, т.е. в этом случае уплотнение поверхностных слоев стекла не происходит из-за отсутствия процесса выщелачивания.

В последующих экспериментах для термохимической обработки бутылок и флаконов использовались только фторсодержащие реагенты. Для этого в стеклоизделия подавались определенный объем слабого раствора фтористоводородной кислоты или заданная масса фторида аммония. После термохимической обработки бутылок и флаконов, как фтористоводородной кислотой, так и фторидом аммония водоустойчивость стекла резко улучшалась. Оптимальный объем раствора фтористоводородной кислоты и требуемая масса

фторида аммония для термохимической обработки стеклянной тары возможно определить только экспериментальным путем.

Нами также установлено, что кислотоустойчивость тарного стекла после термохимической обработки фторсодержащими реагентами возрастает многократно.

#### **4. Выводы**

1. Раскрыта сущность понятия „химическая устойчивость стекла” и показаны возможности ее повышения.

2. В производственных условиях термохимическая обработка стеклянной тары фторсодержащими реагентами в десятки раз повышает ее водо- и кислотоустойчивость. На достигаемый эффект влияют многие факторы: температура стекла и реагента; продолжительность обработки; объем и влажность газового реагента, вводимого в одно стеклоизделие; вместимость изделий и их конфигурация и др.

3. Улучшение химической устойчивости тарного стекла при использовании для термохимической обработки дифтордихлорметана и дифторхлорметана происходит, как за счет процесса выщелачивания и повышения микротвердости, так и путем модификации состава и структуры поверхностных слоев стеклоизделий без их уплотнения.

#### **Использованная литература:**

1. Безбородов, М. А. *Химическая устойчивость силикатных стекол*. Минск: Наука и техника, 1972. 304 с.
2. Hench, L. L., Clarc, D. E. *Physical chemistry of glass surfaces*. J. Non- Cryst. Solids. 1978. V. 28, № 1. P. 83-105.
3. Макеева, А. Н., Квашина, Л. Н., Иванова, Л. Н. и др. *К вопросу о контроле качества стеклотары*. Фермент. и спирт. пром-сть. 1977. № 6. С. 9-11.
4. Шарагов, В. А. *Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами*. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
5. Coward, J. N., Turner, W. E. S. *The Clouding of Soda-Lime- Silica Glass in Atmospheres Containing Sulphur Dioxide*. J. Soc. Glass Technol. 1938. V. 22. P. 309-323.
6. Douglas, R. W., Isard, J. O. *The Action of Water and of Sulphur Dioxide on Glass Surfaces*. J. Soc. Glass Technol. 1949. V. 33, № 154. P. 289-335.
7. Mochel, E. L., Nordberg, M. E., Elmer, T. H. *Strengthening of Glass Surfaces by Sulfur Trioxide Treatment*. J. Amer. Ceram. Soc. 1966. V. 49, № 11. P. 585-589.
8. Sendt, A. *Der Einfluß der Wasserstoffionen auf die Festigkeit und chemische Beständigkeit des Glases*. Glastechn. Ber. 1964. J. 37, № 2. S. 102-115.
9. Гороховский, В. А., Щербакова, В. П. *Упрочнение листового стекла сернистым газом*. Производство технического и строительного стекла. Саратов, 1972. Вып. 2. С. 117-123.

10. Кузнецова, Г. Н., Шакина, Т. В., Чикина, И. О., Еремеева, М. А. *Влияние состава сложных силикатных стекол на водное и газовое выщелачивание*. Физ. и химия стекла. 1989. Т. 15, № 2. С. 245-251.
11. Боярская, Ю. С. *Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость*. Кишинев: Штиинца, 1972. 236 с.
12. Sharagov, V. A., Curicheru, G. I. *Identification of Reaction Products of Inorganic Glasses with Fluorine- and Chlorine-Containing Reagents Using the Thermal Methods of Analysis*. Book of Abstracts of the 34th International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques and International Conference Modern problems of surface chemistry. May 19-23, 2014. Kyiv, Ukraine. P. 54. <http://www.icvmtt34.org.ua>.