

DOI: 10.7868/S0132665118040121

CZU 666.1

© *Шарагов В. А., Курикеры Г. И.*

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕКОЛ С ГАЗООБРАЗНЫМИ ФТОРХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

*Бельцкий государственный университет им. Алеку Руссо,
Республика Молдова, 3100, г. Бельцы, ул. Пушкина, 38,
e-mail: sharagov@mail.ru*

Методами ИК спектроскопии и НФ-секционирования исследованы составы и структура поверхностных слоев промышленных стеклоизделий разного назначения, термохимически обработанных газообразными фторхлорсодержащими реагентами. Изучены особенности химического взаимодействия промышленных стекол с газообразными фторхлорсодержащими реагентами и кислыми газами и определены физико-химические свойства образцов этих стекол. Установлен состав продуктов реакции промышленных стекол с газообразными реагентами при помощи рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа и термического анализа.

Ключевые слова: промышленное стекло, поверхностный слой, газообразный фторхлорсодержащий реагент, термохимическая обработка, выщелачивание, химическая устойчивость.

Введение. Эффективным методом повышения химической устойчивости поверхности стеклянной тары, листового стекла, сортовых изделий и других видов промышленных стеклоизделий является термохимическая обработка оксидами серы [1—3]. Механизм взаимодействия промышленных стекол с кислыми газами сводится к выщелачиванию поверхностного слоя стекла на глубину примерно 1 мкм, при этом степень его обесщелачивания достигает 60 %. Двух- и трехкомпонентные модельные силикатные стекла разных систем выщелачиваются кислыми газами на глубину до 30 мкм [4—6].

Повышение химической устойчивости стеклянной тары происходит при ее обработке фторсодержащими соединениями [2, 4, 7]. Механизм такого взаимодействия мало изучен.

Цель настоящей работы — исследование особенностей модифицирования поверхностных слоев промышленных стекол разного назначения газообразными фторхлорсодержащими реагентами.

Экспериментальная часть. Объектами исследований являются промышленные стеклоизделия разного назначения: стеклянная тара (бутылки, банки, флаконы) из прозрачного обесцвеченного стекла; бутылки из темно-зеленого стекла; листовое стекло; рассеиватели из прозрачного бесцветного, розалинового и молочного стекол; изделия из сортового, медицинского и химико-лабораторного стекла. Химические составы промышленных стекол представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав промышленных стекол по данным заводских анализов

Вид стекла	Содержание оксидов (массовая доля, %)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	другие
Листовое вертикального вытягивания	72.65	1.55	0.11	7.60	3.71	13.62	0.35	0.31	—
Тарное обесцвеченное	71.81	2.53	0.07	6.54	4.60	13.72	0.25	0.43	—
Бутылочное темно-зеленое	69.68	4.83	0.69	9.68	0.35	14.37	0.21	0.34	—
Сортовое прозрачное бесцветное	71.95	4.22	0.04	6.52	0.20	17.15	0.10	0.12	—
Светотехническое розалиновое	71.48	2.74	0.04	7.32	0.22	17.10	0.36	0.31	0.02 Se, 0.14 Sb
Светотехническое молочное	65.03	7.03	0.04	3.84	0.11	19.53	0.16	0.10	4.88 F ⁻
Медицинское прозрачное бесцветное	72.81	4.52	0.05	6.05	0.82	8.15	1.64	—	6.11 B ₂ O ₃
Химико-лабораторное	80.12	2.30	0.08	0.73	—	3.96	—	—	13.42 B ₂ O ₃

Для термохимической обработки стекол применяли технические дифтордихлорметан и дифторхлорметан, а также фторид и хлорид водорода. Эффективность модифицирования поверхности стекол газообразными фторхлорсодержащими реагентами оценивали сопоставлением с результатами обработки образцов техническим диоксидом серы и смесями диоксида серы с фторхлорсодержащими реагентами. Эксперименты проводили в лабораторных и заводских условиях.

Лабораторные режимы термохимической обработки образцов стекла газообразными реагентами: температуру изменяли в интервале 300—600 °С, количество реагента на одну обработку составляло 0.05—1.00 моль, продолжительность 5—60 мин. В экспериментах определяли следующие свойства стекол: водо- и кислотоустойчивость, прочность при центрально-симметричном изгибе и микротвердость.

Режимы термохимической обработки полых стеклоизделий фторхлорсодержащими реагентами на технологических линиях были следующими: температура 450—600 °С, объем газообразного реагента на одно изделие 0.05—10.0 мл, продолжительность 1 с—30 мин. Стекланную тару (бутылки, банки и флаконы) обрабатывали фторхлорсодержащими реагентами на стадии чистового выдувания изделий, на охлаждающих столиках стеклоформирующих машин, на конвейере при транспортировании изделий к леру и при отжиге. Стеклоизделия испытывали на сопротивление внутреннему гидростатическому давлению, исследовали микротвердость, термостойкость и водоустойчивость. Для банок дополнительно определяли сопротивление усилию сжатия в направлении, перпендикулярном к стенкам корпуса.

После термохимической обработки промышленных стекол газообразными фторхлорсодержащими реагентами, а также диоксидом серы и смесями диоксида серы с фторхлорсодержащими реагентами на поверхности образцов наблюдалось образование продуктов реакции (иначе налета) разной интенсивности. Состав продуктов химической реакции устанавливали при помощи рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, термического анализа, пламенной фотометрии и качественного химического анализа.

Фазовый состав продуктов реакции стекла с газообразными реагентами определяли на дифрактометре ДРОН-3.0, K_{α} -излучение Cu. Для анализа применяли пластинки стекла, подвергнутые термохимической обработке газообразными реагентами,

а также порошки продуктов реакции, счищенные с образцов выщелоченных стекол. Элементный состав налета выщелачивания и характер его распределения на поверхности стекла исследовали на электронном микроскопе ЭММА-2 с приставкой MAP для микрорентгеноспектрального анализа. В налете анализировали наличие следующих элементов: Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, F и Cl (Na не определялся). Термический анализ выполняли на дериватографе ОД-102. При помощи пламенного фотометра Flapho-4 в составе продуктов реакции выявляли присутствие Na^+ , K^+ и Ca^{2+} .

Для анализа состава и структуры поверхностных слоев промышленных стекол применялись методы HF-секционирования и ИК спектроскопии. Сущность метода HF-секционирования заключается в последовательном послойном растворении поверхностных слоев модельных двух- и трехкомпонентных стекол раствором HF слабой концентрации и анализе образовавшихся экстрактов [8, 9]. Разработана методика секционирования раствором HF промышленных стекол разных составов [10, 11]. Максимальная относительная погрешность определения толщины растворенного слоя составляет $\pm 5\%$, а скорости травления $\pm 4\%$. В вытяжках после травления стекла методом пламенной фотометрии определяли концентрации Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} . ИК спектры отражения и пропускания регистрировали на приборе UR-20 в области $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение. В лабораторных экспериментах после термохимической обработки образцов всех видов промышленных стекол дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном в диапазоне температур $300\text{—}400\text{ }^\circ\text{C}$ визуально отмечалось образование продуктов реакции слабой интенсивности. С повышением температуры обработки до $600\text{ }^\circ\text{C}$ интенсивность налета на поверхности образцов резко возрастала. Для определения фазового состава продуктов реакции в большинстве экспериментов использовали порошок налета, снятый с образцов после термохимической обработки. На рис. 1 представлены дифрактограммы продуктов реакции, образовавшихся в результате термохимической обработки дифтордихлорметаном четырех видов промышленных стекол. Наиболее интенсивные рефлексы на дифрактограммах соответствуют NaCl ($d = 3.25, 2.81, 1.990, 1.695, 1.626, 1.409\text{ \AA}$), а значительно более слабые рефлексы — KCl ($d = 3.11, 2.20, 1.406\text{ \AA}$). Из приведенных данных следует, что обработка промышленных стекол дифтордихлорметаном приводит к их выщелачиванию, так как в продуктах реакции находятся только катионы щелочных металлов. Аналогичные результаты получены при использовании для термохимической обработки всех видов промышленных стекол дифторхлорметана и хлорида водорода. Несмотря на значительное различие между составами промышленных стекол и на разные режимы термохимической обработки в лабораторных и производственных условиях, в результате реакции образцов с фторхлорсодержащими реагентами и хлоридом водорода образуются продукты одного и того же состава. Соединения фтора в налете не обнаружены.

С помощью рентгенофазового анализа аморфные соединения в налете не выявлены. Наличие в продуктах реакции промышленных стекол с газообразными реагентами аморфных веществ дополнительно исследовали при помощи микрорентгеноспектрального анализа, термического анализа, пламенной фотометрии и качественного химического анализа. Результаты дополнительных методов анализа свидетельствуют об отсутствии в продуктах реакции промышленных стекол с фторхлорсодержащими реагентами и хлоридом водорода аморфных соединений и подтверждают вышеприведенные данные рентгенофазового анализа. Комплексный анализ показал, что при обработке промышленных стекол фторидом водорода образуются продукты реакции, содержащие фториды натрия, кальция и калия. Термохимическая обработка промышленных стекол сернистым газом сопровождается образованием налета, состоящего из разных модификаций сульфата натрия и незначительного количества сульфата калия. В составе продуктов реакции промышленных стекол с газовыми

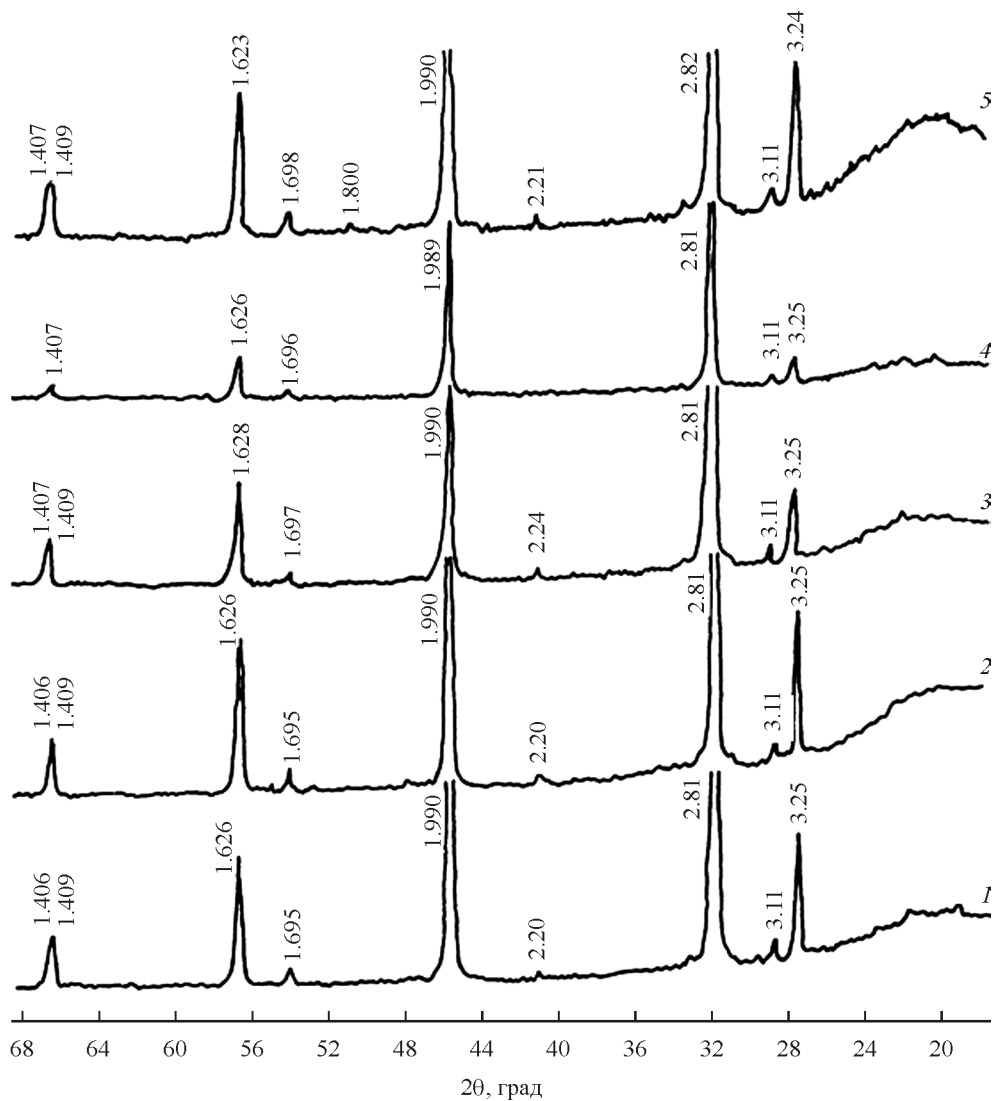


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов реакции, образовавшихся при обработке промышленных стекол дифтордихлорметаном. Стекла: тарное обесцвеченное (1, 2); листовое (3); бутылочное темно-зеленое (4); светотехническое розалиновое (5). Условия термохимической обработки: 1, 3, 4, 5 — лабораторные; 2 — заводские.

смесями (диоксида серы с фторхлорсодержащими реагентами) обнаружены разные модификации сульфата натрия, а также хлорид натрия и сульфат калия.

Выщелачивание промышленных стекол газообразными фторхлорсодержащими реагентами установлено при помощи ИК спектроскопии. На рис. 2 показаны ИК спектры отражения листового стекла, обработанного при температуре 600 °С разными газообразными реагентами (при одних и тех же условиях).

Известно [12—14], что пик спектра силикатных стекол в области примерно 1060 см⁻¹ обусловлен валентными связями ≡Si—O—Si≡. Смещение этого пика в область с более высоким значением волнового числа свидетельствует об обогащении поверхностных слоев стекла кремнеземом. Рис. 2 наглядно демонстрирует, что термохимическая обработка листового стекла диоксидом серы, дифтордихлорметаном и

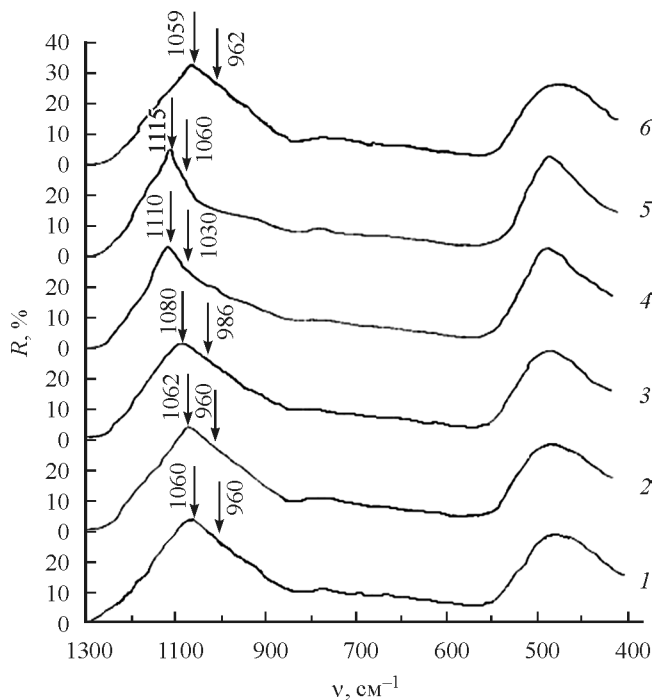


Рис. 2. ИК спектры отражения листового стекла не обработанного (1), после дополнительной термообработки (2) и обработанного при температуре 600 °С диоксидом серы (3), дифтордихлорметаном (4), смесью диоксида серы с дифтордихлорметаном в объемном соотношении 1 : 1 (5), дифтордихлорметаном по режиму модифицирования (6).

смесью дифтордихлорметана с диоксидом серы в объемном соотношении 1 : 1 приводит к тому, что полоса в области 1060 см^{-1} занимает положение с большим значением волнового числа. Аналогичным образом изменяется меньший пик в области примерно $470\text{—}480 \text{ см}^{-1}$, однако изменения в этом случае значительно слабее. Этот пик характеризует деформационные колебания связи $\equiv\text{Si—O—Si}\equiv$ [12, 13, 15]. Изменение пика в области примерно $470\text{—}480 \text{ см}^{-1}$ можно использовать только для качественной регистрации процесса выщелачивания стекла газообразными реагентами, так как степень изменения данной полосы недостаточна для количественного измерения и сопоставления.

Обогащение поверхностных слоев листового стекла кремнеземом можно объяснить соответствующим уменьшением щелочных компонентов. Об этом свидетельствует изменение положения полосы в области примерно 960 см^{-1} , которая ответственна за связь $\equiv\text{Si—O—Me}$ (Me^+ — щелочной катион). Данная полоса на спектрах, полученных после термохимической обработки образцов листового стекла дифтордихлорметаном, занимает положение с большим значением волнового числа (рис. 2). Экспериментально доказано, что такое изменение на ИК спектрах щелочно-силикатных стекол вызвано уменьшением концентрации Na^+ в поверхностных слоях образцов [14—17]. Правильность такого вывода подтверждается и данными по измерению микротвердости листового стекла, обработанного дифтордихлорметаном. В наших экспериментах микротвердость стекла возрастала с повышением температуры обработки дифтордихлорметаном, что связано со снижением концентрации Na^+ в его поверхностных слоях. Следовательно, приведенные результаты по ИК спектроскопии отражения позволяют утверждать, что термохимическая обработка листового стекла дифтордихлорметаном сопровождается выщелачиванием его поверхностных

слоев. Наибольший эффект в экстракции из стекла Na^+ достигается при использовании для обработки смесей дифтордихлорметана с диоксидом серы. Спектры стекла, обработанного дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном, идентичны. Рис. 2 (спектр 2) иллюстрирует, что дополнительная термообработка листового стекла практически не повлияла на состав и структуру его поверхностных слоев. Следовательно, степень структурных преобразований поверхностных слоев листового стекла зависит от интенсивности протекания химической реакции между щелочными компонентами стекла и газовыми реагентами и не связана с влиянием температуры на процесс диффузии Na^+ . В наших экспериментах интенсивность выщелачивания неорганических стекол кислыми газами характеризуется скоростью экстракции Me^+ (Na^+ , K^+ и др.) [18].

Важные данные об изменении состава и структуры поверхностных слоев промышленных стекол, термохимически обработанных газообразными реагентами, получены с помощью метода HF-секционирования. Установлено, что скорость растворения стекла фтористоводородной кислотой зависит от многих факторов: состава и структуры стекла, однородности образцов, концентрации, объема и температуры раствора HF, гидродинамических условий и др. В проведенных исследованиях при анализе поверхностных слоев стекла за одно травление растворялся слой толщиной 0.05—2.0 мкм, при этом продолжительность одного травления изменялась от 2.5 до 60 мин. Толщину растворенного слоя стекла регулировали путем изменения только продолжительности одного травления. Все другие параметры HF-секционирования стекла (объем, концентрация и температура раствора, гидродинамические условия и т. д.) оставались неизменными.

Эксперименты показали, что зависимости скоростей растворения от времени травления для всех видов промышленных стекол имеют нестабильный характер. Значительный разброс данных для скорости растворения поверхностных слоев промышленных стекол объясняется их неоднородной структурой. Обнаружена следующая зависимость — чем меньше продолжительность одного травления, тем больше разброс результатов. При продолжительности одного травления от 5 до 30 мин максимальное значение скорости растворения стекла отличается от минимального значения в 2—3 раза. При увеличении времени одного травления до 60 мин графики скоростей растворения всех видов промышленных стекол сглаживаются и принимают вид, приближенный к прямым линиям. Скорости растворения медицинского и молочного светотехнического стекол примерно в 3—4 раза меньше скоростей растворения других видов стекол, что объясняется особенностями их химических составов и структуры. Скорость растворения стекла при вращении образцов значительно больше по сравнению с результатами, полученными для образцов, травившихся в стационарном положении. Данные по HF-секционированию позволяют ориентировочно оценить характер и толщину отдельных слоев стекла, а также сопоставить степень неоднородности промышленных стекол разного назначения.

На рис. 3 приведены зависимости скорости растворения образцов листового стекла, обработанного при температуре 600 °С разными газообразными реагентами, от толщины растворенного слоя. Зависимость 4 показывает, что необработанное стекло растворяется с одинаковой средней скоростью, за исключением приповерхностного слоя толщиной примерно 0.3 мкм. Это объясняется тем, что в процессе формирования стекла происходит частичное испарение щелочей с его поверхности. Термохимическая обработка газообразными реагентами резко снижает скорость растворения стекла на глубину примерно 0.8—1.0 мкм (зависимости 1—3). Минимальная скорость HF-секционирования листового стекла достигнута после обработки образцов смесью диоксида серы с дифтордихлорметаном. Выщелачивание листового стекла отдельно взятыми дифтордихлорметаном и сернистым газом также существенно уменьшает скорость растворения приповерхностного слоя толщиной около 0.8 мкм. Между дан-

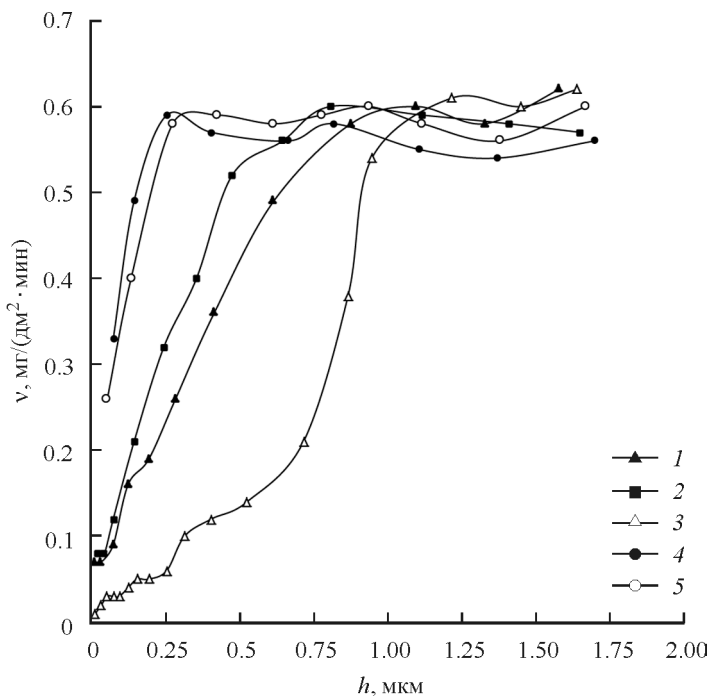


Рис. 3. Зависимость скорости травления v раствором HF от толщины растворенного слоя h для листового стекла, обработанного CF_2Cl_2 (1), SO_2 (2), смесью CF_2Cl_2 и SO_2 в объемном соотношении 1 : 1 (3), без обработки (4) и обработанного CF_2Cl_2 по режиму модифицирования (5).

ными по HF-секционированию и микротвердостью установлена тесная корреляция: чем меньше скорость травления стекла раствором HF, тем выше его микротвердость. Изменение относительной концентрации Na^+ в листовом стекле, выщелоченном газообразными реагентами, от толщины растворенного слоя, представлено на рис. 4. Относительная концентрация $Na^+ C/C_0$ представляет собой отношение концентрации Na^+ в отдельном слое C , растворенном за одно травление, к концентрации Na^+ в основной массе (толще) стекла C_0 , т. е. не подвергнутой выщелачиванию.

Сопоставление рис. 3 и 4 свидетельствует о наличии тесной связи между скоростью растворения листового стекла и относительной концентрацией в нем Na^+ . Из приведенных данных следует, что чем больше в стекле содержится щелочных катионов, тем выше скорость его растворения.

Важным эксплуатационным свойством промышленных стеклоизделий является химическая устойчивость, которая характеризует способность стекла противостоять разрушающему воздействию разного рода реагентов — жидких, газообразных и др. [19]. Чем меньше потери массы стекла под воздействием реагента, тем более стойким оно является. В лабораторных условиях выщелачивание промышленных стекол дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном повышает их водо- и кислотоустойчивость в несколько раз. Термохимическая обработка листового стекла дифтордихлорметаном увеличивает его прочность при центрально-симметричном изгибе на 70 %, на 15 % возрастает микротвердость. В аналогичных условиях сернистый газ менее эффективен в повышении эксплуатационных свойств стекла. Наибольший эффект в повышении физико-химических свойств промышленных стекол достигнут при использовании для термохимической обработки смесей диоксида серы с фторхлорсодержащими реагентами.

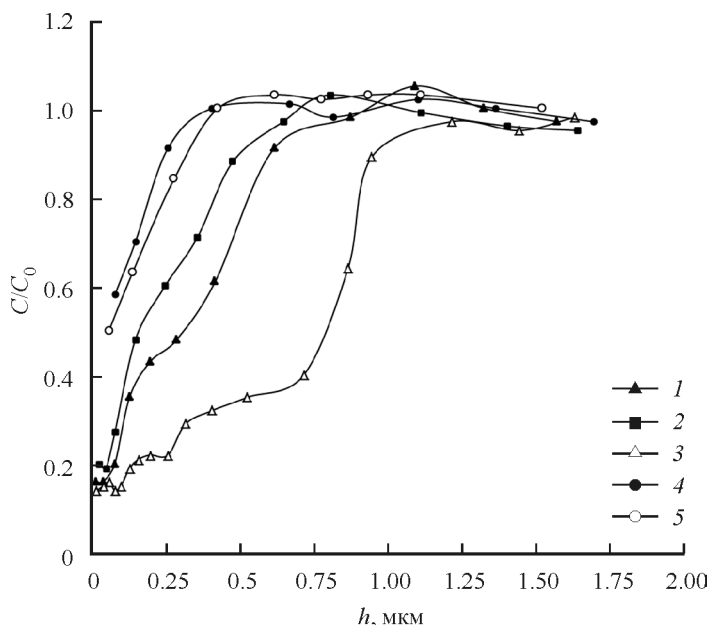


Рис. 4. Зависимость относительной концентрации Na^+ C/C_0 в листовом стекле от толщины растворенного слоя h . Обозначения те же, что и на рис. 3.

Обобщающие результаты о тесной связи физико-химических свойств стекла с условиями термохимической обработки, а также скоростью выщелачивания Na^+ , составом и структурой его поверхностного слоя приведены в табл. 2. Анализ приведенных данных позволяет заключить, что для достижения максимального эффекта в повышении механических свойств и химической устойчивости стекла термохимическую обработку газообразными реагентами необходимо проводить по режиму, обеспечивающему наибольшую глубину выщелоченного слоя и степень его обесщелачивания. При термохимической обработке промышленных стекол газообразными реагентами не происходит полного удаления Na^+ из выщелоченного слоя (см. табл. 2 и рис. 4). Максимальная степень обесщелачивания стекла отмечалась в случае применения смеси диоксида серы с фторхлорсодержащими реагентами и составляла 85 %.

Проведены многочисленные производственные эксперименты по улучшению химической устойчивости полых стеклоизделий (стеклянной тары, сортовой посуды и др.) термохимической обработкой их разными газообразными реагентами. Пример эффективности такой обработки в отношении водоустойчивости бутылок представлен в табл. 3. Допустимое значение водоустойчивости составляет не более 0.108 мг Na_2O . Табличные данные показывают, что необработанные бутылки по водоустойчивости соответствуют требованиям стандарта. Термохимическая обработка бутылок с фторхлорсодержащими реагентами резко улучшает их водоустойчивость. На достигаемый эффект влияют температура стекла и природа реагента, продолжительность обработки, объем реагента, вводимого в одну бутылку, вместимость изделий и их конфигурация и другие факторы. В проведенных экспериментах температура стеклянной тары составляла 500—650 °С, продолжительность обработки не превышала 1—2 с, расход реагента на одну бутылку изменялся от 0.1 до 25.0 мл, объемное соотношение между газообразным реагентом и воздухом для его раздувания изменялось от 1 : 99 до 1 : 10.

Необходимо подчеркнуть, что повышение водоустойчивости стекол бутылок достигали двумя принципиально различными режимами обработки. В первом случае в

Таблица 2

Связь физико-химических свойств листового стекла с режимами термохимической обработки, скоростью выщелачивания Na^+ газообразными реагентами, составом и структурой его поверхностного слоя

Режим обработки		Свойства стекла		Скорость выщелачивания, $\frac{\text{мкмоль Na}^+}{\text{дм}^2 \cdot \text{мин}}$	Характеристика выщелоченного стекла			
газообразный реагент	температура, $^{\circ}\text{C}$	микротвердость, ГПа	водоустойчивость, $\text{мг Na}_2\text{O}/\text{дм}^2$		толщина выщелоченного слоя, мкм	относительная концентрация Na^+ , $C_{\text{мин}}/C_0$	кажущееся смещение полос на ИК спектрах, см^{-1}	
				1060			960	
CF_2Cl_2	300	4.23	0.50	0.22	0.3	0.8	3	8
	400	4.45	0.40	0.55	0.4	0.7	6	16
	500	4.62	0.22	1.44	0.6	0.5	10	22
	600	4.97	0.14	3.15	0.8	0.4	50	70
CHF_2Cl	600	4.85	0.10	3.48	0.8	0.3	48	67
HCl	600	4.80	0.12	3.24	0.8	0.3	46	65
Смесь SO_2 с CF_2Cl_2	600	5.03	0.06	9.87	1.0	0.15	55	100
—	20	4.21	0.52	—	—	—	—	—

Примечание. $C_{\text{мин}}$ — минимальная концентрация Na^+ в выщелоченном слое; C_0 — концентрация Na^+ в основной толще стекла.

бутылки подавали фторхлорсодержащий реагент объемом 2.0—25.0 мл. В результате взаимодействия на поверхности стекла образовывался интенсивный белый налет, что свидетельствует о наличии процесса выщелачивания. Взаимодействие стекла с газами протекает интенсивно, вследствие чего на некоторых бутылках отмечалось «пригорание» налета, который не полностью смывался водой, и это отразилось на результатах по определению водоустойчивости стекла (см. табл. 3). Водо- и кислотоустойчивость стекла за счет выщелачивания возрастала многократно, при этом механическая прочность, микротвердость и термостойкость увеличивались на 10—20 %.

Выщелачивание бутылок сернистым газом повышает водоустойчивость стекла, но в меньшей мере, чем обработка фторхлорсодержащими реагентами. Наиболее слабое влияние на водоустойчивость стекла оказывает термохимическая обработка диоксидом азота. Углекислый газ не вступает в реакцию с тарным стеклом. Наиболее интенсивно выщелачивается бутылочное стекло смесью дифтордихлорметана с диоксидом серы (см. табл. 3).

Радикальное повышение водоустойчивости стекла бутылок достигалось по второму режиму обработки, когда в одно изделие вводилось менее 2.0 мл фторсодержащего реагента. Из данных табл. 3 видно, что водоустойчивость бутылочного стекла при этом не превышала 0.003 мг Na_2O или Na^+ не экстрагировался из стекла водой. На поверхности стекла при указанном режиме обработки образовывался едва заметный налет выщелачивания или отсутствовал вообще. Следовательно, в этом случае выщелачивание поверхности стекла практически не происходило. По нашим данным, оптимальная объемная доля фторсодержащего реагента для повышения водоустойчивости бутылок должна составлять ориентировочно 0.1—0.2 % от его вместимости. Модифицирование поверхности стеклянной тары фторхлорсодержащими реагентами повышает ее механическую прочность и термостойкость на 5—15 %. Микротвердость стекла практически не меняется. Для этого режима термохимической обработки существенно снижается расход фторхлорсодержащего реагента.

Анализ ИК спектров отражения (рис. 2, спектр б) и результатов секционирования раствором HF приповерхностного слоя листового стекла, модифицированного фтор-

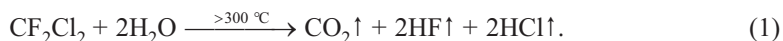
Таблица 3

Водоустойчивость стекла бутылок для соков вместимостью 0.5 л, обработанных газообразными реагентами

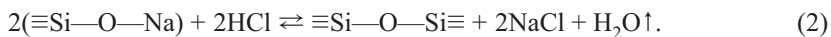
Газообразный реагент	Расход реагента на бутылку, мл	Объемная доля реагента, %	Водоустойчивость, мг Na ₂ O	Характер налета выщелачивания
CF ₂ Cl ₂	0.1	0.02	0.093	Отсутствует
	0.25	0.05	0.058	»
	0.5	0.10	0.000	Следы
	2.0	0.4	0.006	Интенсивный
	5.0	1.0	0.012	«Пригорает»
CHF ₂ Cl	0.25	0.05	0.062	Отсутствует
	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	»

хлорсодержащими реагентами (рис. 3, кривая 5 и рис. 4, кривая 5), свидетельствует об отсутствии процесса выщелачивания. По-видимому, в этом случае происходит замещение на поверхности стекла групп OH⁻ и части наиболее активных мостиковых анионов кислорода на анионы F⁻, вследствие близости их ионных радиусов. В результате такого замещения предотвращается образование наиболее слабых связей на поверхности стекла ≡Si—OH [20].

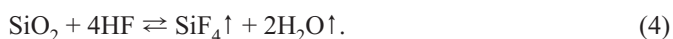
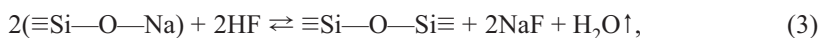
Химическое взаимодействие промышленных стекол с галогенопроизводными углеводородов упрощенно можно представить следующим образом. При воздействии на нагретое стекло газообразных фторхлорсодержащих реагентов, например, дифтордихлорметана, происходит их гидролиз:



Хлорид и фторид водорода вступают в реакцию со стеклом при температуре выше 300 °С. Взаимодействие хлорида водорода со стеклом можно представить следующей реакцией:



Фторид водорода может реагировать с SiO₂ и щелочными компонентами стекла:



Данные эксперименты позволяют утверждать, что промышленные стекла взаимодействуют с дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном в соответствии с уравнением реакции (2), так как в продуктах реакции не обнаружены соединения фтора.

Заключение. Термохимическая обработка в лабораторных условиях промышленных стекол разного назначения газообразными фторхлорсодержащими реагентами и хлоридом водорода приводит к выщелачиванию их приповерхностного слоя на глубину до 0.8 мкм. Продукты реакции содержат хлориды натрия и калия. Соединения фтора в налете не обнаружены. При обработке промышленных стекол фторидом водорода образуются продукты реакции, содержащие фториды натрия, кальция и калия.

Анализ ИК спектров отражения листового стекла, обработанного при температуре 600 °С дифтордихлорметаном, диоксидом серы и смесью этих газов, свидетельствует об обогащении его приповерхностного слоя кремнеземом и снижении содержания в нем Na^+ и K^+ . При помощи HF-секционирования определена толщина поверхностного слоя промышленных стекол, выщелоченных газообразными реагентами. Максимальная степень обесщелачивания поверхностного слоя стекла достигнута при применении для термохимической обработки смеси диоксида серы с фторхлорсодержащими реагентами.

Установлена тесная связь физико-химических свойств стекла с составом и структурой его поверхностного слоя, условиями термохимической обработки, а также скоростью выщелачивания Na^+ .

В производственных условиях повышение химической устойчивости стеклоизделий достигается за счет выщелачивания поверхностного слоя фторхлорсодержащими реагентами и модифицированием его структуры без экстракции щелочных катионов. Во втором случае, по-видимому, происходит замещение на поверхности стекла групп OH^- и части наиболее активных мостиковых анионов кислорода на анионы F^- , вследствие чего предотвращается образование наиболее слабых связей $\equiv\text{Si}-\text{OH}$. Достоинством режима модифицирования структуры стекла является значительное снижение расхода фторхлорсодержащего реагента.

Список литературы

1. *Гороховский В. А., Щербакова В. П.* Обработка сернистым газом — потенциальная возможность улучшения технологии производства оконного стекла // *Стекло и керамика*. 1970. № 3. С. 7—10.
2. *Ryder R. J., Poad W. J., Pantano C. G.* Improved Internal Treatments for Glass Containers // *J. Can. Ceram. Soc.* 1982. V. 51. P. 21—28.
3. *Sendt A.* Der Einfluß der Wasserstoffionen auf die Festigkeit und chemische Beständigkeit des Glases // *Glastechn. Ber.* 1964. Bd 37. N 2. S. 102—115.
4. *Шарагов В. А.* Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
5. *Яцишин И. Н., Бабаджанова О. Ф.* Распределение ионов в поверхностных слоях стронцийсодержащего стекла в результате взаимодействия его с диоксидом серы // *Физ. и хим. стекла*. 1983. Т. 9. № 6. С. 711—715.
6. *Яцишин И. Н., Вахула Я. И.* Роль окислов железа в обесщелачивании поверхности стекла // *Физ. и хим. стекла*. 1981. Т. 7. № 2. С. 240—244.
7. *Hense C. R., Mecha J., Schaeffer H. A.* Treatment of soda-lime-silica glass surfaces with fluorine-containing gases // *Glasstech. Ber. Glass Sci. Technol.* 1990. V. 63. N 5. P. 127—134.
8. *Чаквари Б., Бокшан З., Букэ Г., Ивановская И.* Структура поверхностных слоев стекла Мак-Иннеса и Дола при его взаимодействии с растворами // *Стеклообразное состояние*. Л.: Наука, 1971. С. 310—313.
9. *Белюстин А. А.* Современные представления о строении поверхностных слоев щелочносиликатных стекол, взаимодействующих с растворами / В сб.: *Физика и химия силикатов*. Л.: Наука, 1987. С. 223—242.
10. *Sharagov V., Azarenko O.* Analysis of surface layers of industrial glasses // *Proc. of conf. «Glass in the New Millennium, Challenges and Break-through Technologies»*. ICG Annual Meeting. Amsterdam, 2000. Session PS 4. P. 1—7.
11. *Шарагов В. А., Азаренко О. В., Лысенко Г. А.* HF-секционирование бесцветных прозрачных стекол промышленного назначения // *Fizică și Tehnică: procese, modele, experimente*. 2006. N 1. P. 78—84.

12. Инфракрасные спектры щелочных силикатов / Под ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской. Л.: Наука, 1970. 344 с.
13. Sanders D. M., Person W. B., Hench L. L. Quantitative analysis of glass structure with the use of infrared reflection spectra // Appl. Spectrosc. 1974. V. 28. N 3. P. 247—255.
14. Geotti-Bianchini F., De Riu L., Gagliardi G., Guglielmi M., Pantano G. C. New interpretation of the IR reflectance spectra of SiO₂-rich films on soda-lime glass // Glastechn. Ber. 1991. V. 64. N 8. P. 205—217.
15. Hench L. L. Characterization of glass corrosion and durability // J. Non-Cryst. Solids. 1975. V. 19. P. 27—39.
16. Takashima H., Saito H. Change of Infra-red Reflection Spectra of the Silicate Glass Corroded with Moisture // J. Ceram. Soc. Jap. 1977. V. 85. N 7(983). P. 311—317.
17. Шольце X. Изучение поверхностных слоев выщелоченных натриевокальциевосиликатных стекол методами секционирования и ИК-спектроскопии // Физ. и хим. стекла. 1975. Т. 1. № 6. С. 567—571.
18. Шарагов В. А., Бурковский И. А. Методика определения интенсивности выщелачивания неорганических стекол кислыми газами // Revistă Tehnoscopia. 2013. N 1(8). P. 21—27.
19. Безбородов М. А. Химическая устойчивость силикатных стекол. Минск.: Наука и техника, 1972. 304 с.
20. Берштейн В. А., Шамрей Л. М. Характер окружающей среды и разрушение высокопрочного стекла // Физика твердого тела. 1970. Т. 12. № 1. С. 196—202.