

## ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ ГАЗАМИ: ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И ОГРАНИЧЕНИЯ

Шарагов В. А.

Анализируются и обобщаются результаты по термохимической обработке промышленных стеклоизделий разного назначения газообразными реагентами. Обсуждаются области применения метода модификации поверхности стекла газообразными реагентами разной природы.

Se analizează și se generalizează rezultatele tratamentului termochimic cu reagenți gazoși al articolelor din sticla industrială de diferită destinație. Se discută domeniile de utilizare și limitare a metodei de modificare a suprafeței sticlei cu reagenți gazoși de diferită natură.

The results with thermo chemical treatment of industrial glassware of different purpose by gaseous reagents are analyzed and integrated. The fields of application and limitations for method of the modification of surface glass by gaseous reagents of different nature are discussed.

### Введение

Стекла массового производства (листовые, тарные, сортовые, медицинские, светотехнические и др.) содержат от 12 до 18 % щелочных оксидов. В процессе эксплуатации 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.

Отжиг стеклоизделий в лерах, отапливаемых мазутом, сопровождается выщелачиванием поверхности стекла. Объясняется это тем, что мазут 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 [1-11]. Признаком выщелачивания стекла кислыми газами является образование на поверхности стекла налета, представляющего собой тонкую пленку продуктов реакции. Выщелачивание стекла газообразными реагентами благоприятно сказывается на повышении его физико-химических свойств [1, 4-6, 8-11].

Воздействие на стекло фторсодержащих реагентов также модифицирует его поверхность, однако при этом на поверхности изделий налет не всегда присутствует [1, 12-16].

Целью настоящей работы являлось определить области применения метода термохимической обработки газами для повышения эксплуатационных свойств неорганических стекол.

### Экспериментальная часть

На первом этапе эксперименты проводились в лабораторных условиях, а затем были продолжены на стекольных заводах.

Объектами исследований являлись промышленные стеклоизделия и синтезированные модельные стекла простых составов (двух- и трехкомпонентные). В экспериментах применялись листовое стекло, стеклянная тара (бутылки, банки и флаконы), рассеиватели из прозрачного бесцветного, розалинового и молочного стекол, ампулы из медицинского стекла, изоляторы из малощелочного стекла, сортовые изделия, химико-лабораторная посуда и др. Синтезированные стекла содержали оксиды алюминия и бора [1]. В ряде экспериментов использовались бессиликатные стекла [17].

Нами исследованы процессы модификации поверхности промышленных стекол химически активными газами – диоксидом серы, хлоридом и фторидом водорода,

оксидами азота и углерода, дифтордихлорметаном, дифторхлорметаном, смесями этих газов. Для получения хлорида и фторида водорода применялись соляная и плавиковая кислота. В фарфоровый стаканчик наливали расчетный объем кислоты, а затем вставляли его в нагревательную печь. При нагревании образовывались пары газов и воды, которые вступали в реакцию со стеклом.

На первой стадии экспериментов изучался механизм взаимодействия стекол с химически активными газами. Для исследования строения поверхностных слоев промышленных стекол, выщелоченных газами, мы применяли HF – секционирование. Изменение скорости растворения поверхностных слоев листового стекла, термохимически обработанного некоторыми газами, представлено на рисунке.

Как видно из рисунка, минимальную скорость растворения имеет стекло после обработки смесью дифтордихлорметана с сернистым газом. Термохимическая обработка листового стекла отдельно взятыми сернистым газом и дифтордихлорметаном также существенно уменьшает скорость растворения поверхностного слоя толщиной 0,8 мкм (см. кривые 2 и 3). Важным фактом является то, что толщина выщелоченного слоя стекла под воздействием разных газовых сред примерно одинакова, но различна степень выщелачивания. Из рисунка также следует, что наибольшая степень выщелачивания приповерхностного слоя достигает 80...86 %, т. е. в стекле после воздействия газов остается максимум 14...20 %  $\text{Na}^+$ . Следовательно, воздействием на стекло кислых газов нельзя полностью удалить из поверхностного слоя щелочные катионы.

Нами также установлено, что после реакции активных газов с поверхностью листового стекла происходит его уплотнение, о чем свидетельствуют данные по микротвердости. В целом микротвердость листового стекла, выщелоченного газами, возрастает на 10...15 %. Между данными по HF-секционированию и микротвердости установлена тесная корреляция. Чем меньше скорость травления стекла раствором HF, тем выше его микротвердость [1].

Термохимическая обработка сернистым газом стекол тарного, листового, прозрачного бесцветного, розалинового, молочного, медицинского, химико-лабораторного, а также темно-зеленого и коричневого сопровождается образованием налета, состоящего из разных модификаций сульфата натрия (в некоторых случаях образуется незначительное количество сульфата калия).

Взаимодействие вышеперечисленных стекол с хлоридом водорода сопровождается образованием NaCl и незначительного количества KCl.

При обработке промышленных стекол фторидом водорода образуются фториды натрия, кальция и калия.

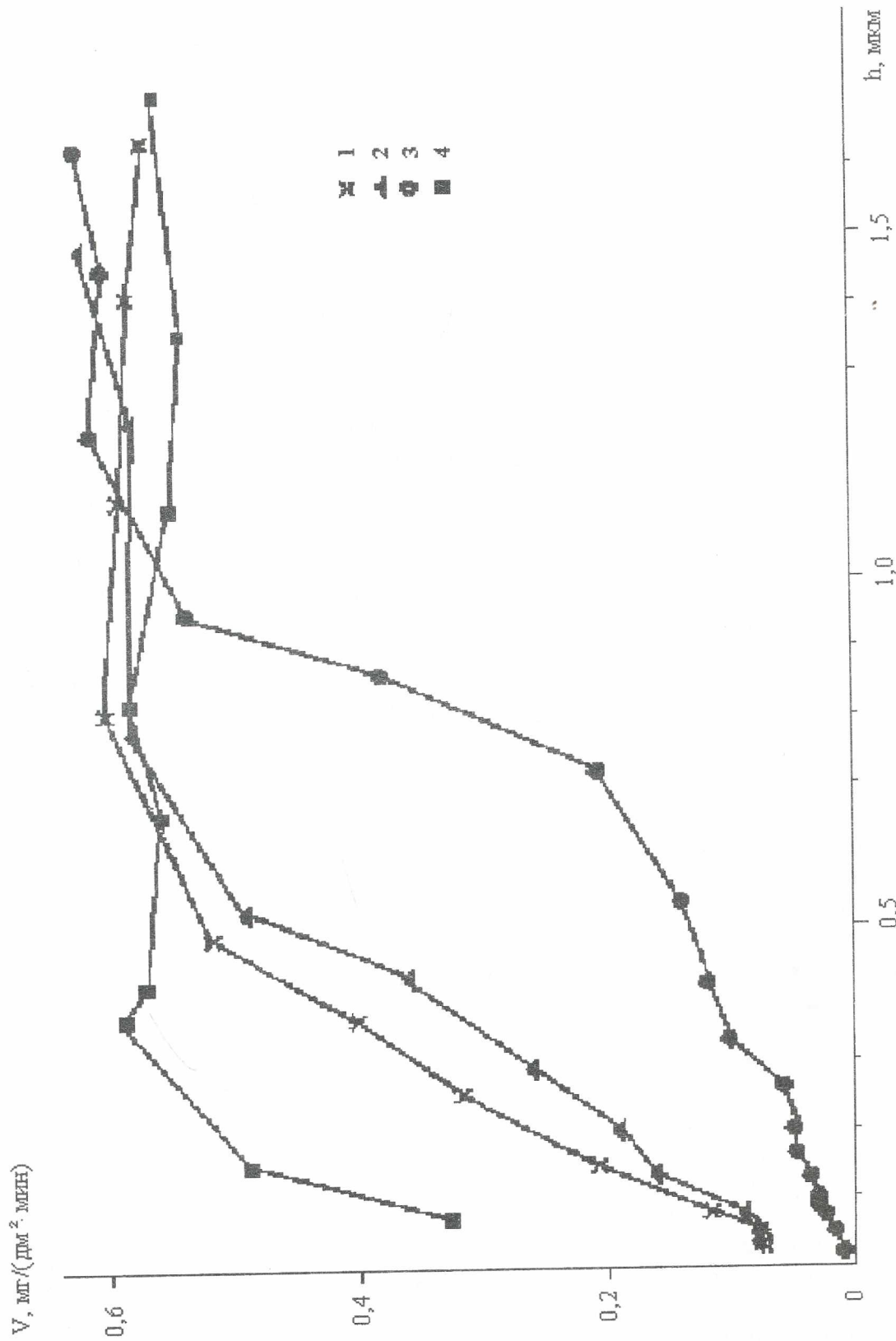
Любопытный факт установлен после термохимической обработки промышленных стекол дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном. В составе продуктов реакции обнаружены только хлориды натрия и калия (как и при обработке образцов стекол хлоридом водорода). Причина отсутствия солей фтора в составе налета выясняется.

В составе продуктов реакции промышленных стекол с газовыми смесями (диоксида серы с фторсодержащими газами) обнаружены, главным образом, разные модификации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и в меньшей мере – NaCl и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Визуально и с помощью анализов образование продуктов реакции между промышленными стеклами и диоксидом углерода не установлено.

Таким образом, качественный и количественный составы продуктов реакции газов с промышленными стеклами дают важную информацию для выяснения механизма выщелачивания. Следует обратить внимание на то, что в некоторых случаях при термохимической обработке образуются газообразные или легкоиспаряемые продукты реакции, поэтому однозначно судить, какие компоненты стекла вступили в реакцию с газами только по составу налета, нельзя.

Многочисленные производственные эксперименты показали, что термохимическую обработку газами можно использовать для радикального повышения химической



Скорость растворения чистого стекла, обработанного SO<sub>2</sub> (1), CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2), смесью CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> в объемном соотношении 1:1 (3) и без обработки (4)

стойкости стекла, при этом также возрастает механическая прочность на 20...30 %, термостойкость и микротвердость – на 10...15 % [1].

Достоинства метода термохимической обработки газами для повышения эксплуатационных свойств стекла следующие. Во-первых, метод прост для его реализации и полностью вписывается в технологию производства стеклоизделий разного назначения. Газообразными реагентами можно обрабатывать изделия, выработанные разными способами формования: штучные стеклоизделия (стеклянную тару, сортовые изделия, ампулы из медицинского стекла, химико-лабораторную посуду, колбы электролампочек, кинескопы, изоляторы и т. д.); листовое стекло (по флоат-способу и вертикального вытягивания); трубы; капилляры для хроматографии; волокна и др. Обработку газами можно проводить на разных стадиях технологического процесса производства стеклоизделий – при формировании, сразу после формирования и при отжиге. Кроме того, автор разработал новый способ улучшения эксплуатационных свойств стеклоизделий, которые после выработки хранились на складе или находились в эксплуатации [18]. По этому способу можно "восстановить" химическую стойкость даже музейных экспонатов, что в принципе невозможно осуществить на сегодняшний день известными методами.

Во-вторых, это самый эффективный метод повышения химической стойкости стекла. Водо- и кислотостойкость стекла после воздействия газовых реагентов возрастает на 1...2 порядка.

В-третьих, установки для термохимической обработки стеклоизделий газами просты по конструкции и в эксплуатации.

В-четвертых, для обработки стекла можно применять не только газообразные реагенты, но и растворы и твердофазные реагенты (гранулы, таблетки, порошки), которые при нагревании испаряются и разлагаются с образованием активных газовых сред.

Термохимическая обработка легко совмещается с другими методами повышения эксплуатационных свойств стекла – нанесением защитных покрытий, ионным обменом, электромагнитной обработкой, закалкой.

Главными недостатками метода термохимической обработки газами являются малая толщина модифицированного слоя стекла и необходимость использования токсичных газов. Процесс термохимической обработки стекла упрощается в случае применения газов класса фреонов, которые при обычных условиях не токсичны. При использовании токсичных и агрессивных газообразных реагентов необходимо устанавливать оборудование для нейтрализации и эвакуации избытка газов. В процессе эксплуатации при повреждении модифицированного слоя стекло разупрочняется. Следует учесть, что избыток фторсодержащих реагентов при термохимической обработке вреден, так как продукты реакции пригорают к поверхности стекла и не растворяются в воде.

На высокоскоростных линиях в производстве колб электролампочек, стеклянной тары, ампул необходимо иметь надежное и точное оборудование для дозировки малых порций газов.

Таким образом, термохимическую обработку газами можно рекомендовать для повышения физико-химических свойств большинства видов промышленных стеклоизделий.

### Заклучение

Обсуждается сущность метода термохимической обработки газами для повышения эксплуатационных свойств стекла. Рассмотрены достоинства и недостатки этого метода, определены области применения и указаны его ограничения.

### Список литературы

1. Шарагов В. А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами. - Кишинев: Штиинца, 1988.- 130 с.

2. Boggs J. E., Mosher H. P. Kinetics of the Reaction of Hydrogen Chloride with Glass // J. Amer. Chem. Soc.- 1956.-V. 76, № 10.- P. 3901-3903.
3. Boggs J. E., Ryan L. L., Peek L. L. The Reaction of Acid Gases with Pyrex Glass // J. Phys. Chem.- 1957.- V. 61, № 6.- P. 825-827.
4. Gaar H. Untersuchung uber den Alkalientzug an Kristall - und Bleikristallglas durch Bildung von "Huttenrauch" und die dadurch bewirkten Oberflächenveränderungen // Glastechn. Ber.- 1974.- J. 47, № 4. - S. 63-69.
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. Schaeffer H. A., Mecha J., Freude E. a. a Entalkalisierung von  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ - Glasoberflächen bei Einwirkung chlorhaltiger Gase // Glastechn. Ber.- 1981.- J. 54, № 8.- S. 247-256.
8. Murgatroyd J. B. Tests for Glassware // Glass.- 1931.- V. 8, № 7.- P. 272-277.
9. Sendt A. Der Einfluß der Wasserstoffionen auf die Festigkeit und chemische Beständigkeit des Glases // Glastechn. Ber.- 1964.- J. 37, № 2.- S. 102-115.
10. Гороховский В. А., Щербакова В. П. Упрочнение и изменение структуры поверхности оконного стекла при обработке его сернистым газом // Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол.- М., 1972.- С. 225-230.
11. Гороховский В. А., Щербакова В. П. Упрочнение листового стекла сернистым газом // Производство технического и строительного стекла.- Саратов, 1972.- Вып. 2.- С. 117-123.
12. Anderson P. R., Bacon F. R., Byrum B. W. Effect of surface treatments on the chemical durability and surface composition of soda-lime glass bottles // J. Non-Cryst. Solids.- 1975.- V. 19.- P. 251-262.
13. Rosa Festa D., Tornati M., Gambaretto G. P., Cottardi V. Trattamenti superficiali con agenti fluoruranti su vetri sodico-calcici e loro effetto sulla resistenza chimica // Riv. staz. sper. vetro.- 1977.- V. 7, № 1.- P. 9-17.
14. Dale Beck E., DeSantis U. J. Corrosion Resistant Soda Lime Glass// Glass Ind.- 1973.- V. 54, № 12.- P. 12-13
15. Brow R. K., La Course W. C. Fluorine Treatments of Soda-Lime Silicate Glass Surfaces // J. Amer. Ceram. Soc.- 1983.- V. 66, № 8. -P. C123-C124.
16. 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.
17. Шарагов В. А., Кленова Г. Г., Трушкова Л. А., Ясногородская Т. Л. Особенности реакции кислых газов с оптическими бессиликатными стеклами // Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов. Тез. докл. XIII науч. - техн. конф. – Обнинск, 1992. – С. 62.
18. Шарагов В. А. Способ термохимической обработки // Патент Российской Федерации № 1812166.- С 03 с 23/00.- Б. И. № 16, 30 04 93.

*Представлена 16.04.2004*