

**МЕТОДИКА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОБРАЗЦОВ
ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕКОЛ ГАЗООБРАЗНЫМИ РЕАГЕНТАМИ В
ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ**

Шарагов Василий, доктор хабилитат, конференциар исследователь, **Курикеру Галина**, ассист. унив., *Бэлцкий Государственный Университет имени „Алеку Руссо”*.

The article discusses the technique of thermochemical treatment of industrial glass samples with gaseous reagents of different nature in laboratory conditions. There has been carried out a comparison of characteristics of thermochemical treatment of inorganic glasses with gaseous reagents in laboratory and industrial conditions. The authors also propose the design of kiln, used for thermochemical treatment of glass samples with gaseous reagents in the laboratory conditions. There has been developed a set of recommendations on the correct determination of reaction chamber position during the thermochemical treatment of glass samples with gaseous reagents of different density.

Key words: *technique, thermochemical treatment, glass sample, gaseous reagent, dealkalization, laboratory and industrial conditions.*

ВВЕДЕНИЕ

Главными недостатками большинства видов стекла являются низкая механическая прочность, плохая термостойкость и недостаточная химическая стойкость. Разработаны различные методы повышения эксплуатационных свойств стеклоизделий, которые условно можно разделить на два главных направления: модификация состава и структуры

поверхностных слоев стекла и создание в них напряжений сжатия. Заслуживают внимания те методы, которые не изменяют технологию производства стеклоизделий [1-2]. К ним относится метод выщелачивания стекла кислыми газами, отличающийся доступностью для внедрения. Термохимическая обработка газообразными реагентами промышленных стеклоизделий разного назначения повышает химическую стойкость их поверхностных слоев в десятки раз, при этом возрастает механическая прочность стекла на 20-30%, термостойкость и микротвердость - на 10-20% [3-8].

Для термохимической обработки стекла применяются оксиды серы и азота, хлорид и фторид водорода, галогенопроизводные углеводородов и другие реагенты, а также газовые смеси [3-16]. На характер взаимодействия стекла с газообразными реагентами влияют многие факторы: температура, химические составы стекла и газовой среды, концентрация и влажность газового реагента, продолжительность термохимической обработки, состояние поверхности образцов и др. [3, 5-12, 14-16]. Выяснение влияния отдельного фактора на реакцию химического взаимодействия стекла с газообразными реагентами необходимо, как для разработки оптимального режима термохимической обработки, так и для выявления резервов интенсификации процесса выщелачивания. Вопросы исследования реакции газов с поверхностью стекла посвящены многие исследования, однако сопоставление литературных данных часто вызывает сложности, так как в некоторых работах методика проведения экспериментов описана не полностью или вообще отсутствует.

Цель работы заключалась в разработке и совершенствовании методики термохимической обработки образцов промышленных стекол газообразными реагентами разной природы в лабораторных условиях.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований являлись промышленные стеклоизделия разного назначения: пластинки листового стекла, 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.

Экспериментальная установка включает следующие основные части: реакционную камеру, нагревательную печь, резервуар с газом, аппаратуру для измерения расхода газового реагента и подачи его в реакционную камеру, аппаратуру для измерения и регулирования заданной температуры в реакционной камере, вентиляционную систему.

Термохимическая обработка образцов стекла проводилась на установке, схема которой представлена на рисунке.

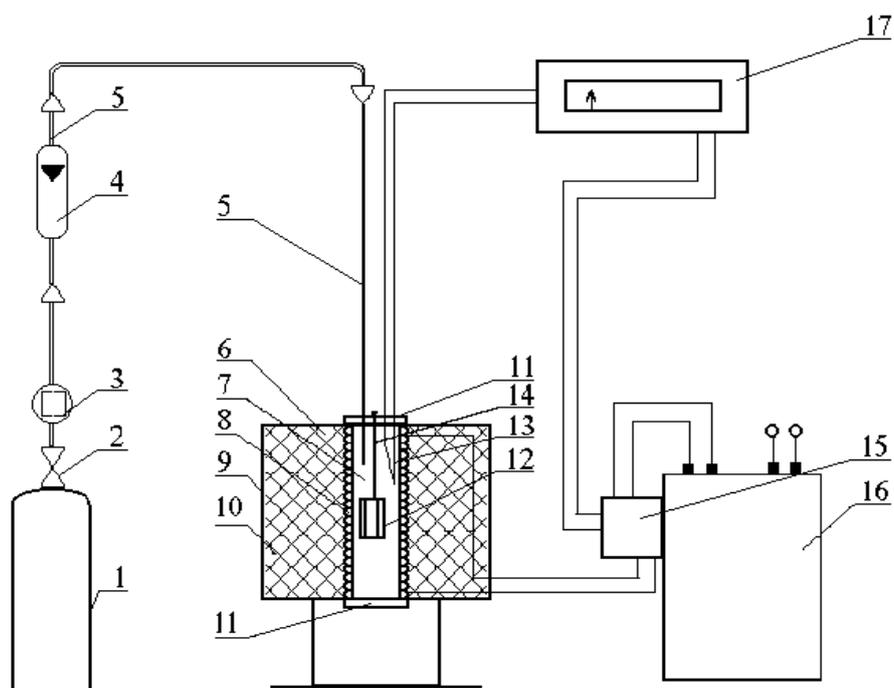


Схема лабораторной установки для обработки образцов стекла газообразными реагентами:

1 – баллон с газообразным реагентом; 2 – вентиль; 3 – редуктор; 4 – ротаметр; 5 – резиновый шланг; 6 – электрическая трубчатая печь; 7 – реакционная камера; 8 – обмотка; 9 – корпус печи; 10 – асбест; 11 – крышка; 12 – кассета с образцами стекла; 13 – термопара; 14 – крючок; 15 – магнитный пускатель; 16 – регулятор напряжения; 17 – потенциометр.

Образцы стекла в виде пластинок или кусочков разной формы помещались в вертикальную электрическую трубчатую печь 6 при комнатной температуре. Печь представляет собой трубу 7, на которую намотана спираль из нихромовой проволоки 8. Пространство между корпусом 9 и трубой 7 изолировано асбестом 10. Труба 7 с обеих сторон закрывается крышками 11. К верхней крышке 11 прикреплен крючок 14, на который подвешиваются образцы стекла 12.

Нагревание печи осуществляется регулятором напряжения 16. Температура газового пространства печи (возле образцов) измеряется термопарой 13. Потенциометр 17 при помощи магнитного пускателя 15 регулирует заданную температуру с максимальной относительной погрешностью $\pm 5^\circ\text{C}$.

Скорость нагревания образцов составляет 5-10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. При достижении заданной температуры в печь подавался газообразный реагент из баллона 1 через вентиль 2, редуктор 3 и ротаметр 4 по резиновому шлангу 5 и через верхнюю (или нижнюю) крышку 11. Расход газообразного реагента контролировался и регулировался ротаметром типа РС-3А. Максимальная относительная погрешность измерения не превышает $\pm 3\%$.

После окончания обработки стекло охлаждалось в отключенной печи со средней скоростью 2-5 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Образцы из печи вынимались при температуре не выше 100 $^\circ\text{C}$.

В настоящей работе обсуждаются рекомендации по разработке и совершенствованию методики термохимической обработки образцов промышленных стекол газообразными реагентами разной природы в лабораторных условиях.

Следует особо остановиться на различиях в методиках выполнения экспериментов по обработке стекла газообразными реагентами в лабораторных и производственных условиях.

Во-первых, на промышленных установках газ реагирует со свежееотформованной поверхностью стекла. Доказано, что поверхность стекла, как, впрочем, и других материалов, сразу после формования более активна, чем поверхность образцов, повторно нагретых в лабораторных условиях [6, 17-19].

Во-вторых, обработка изделий газообразными реагентами в производственных условиях не нарушает естественного состояния поверхности стекла и условий его получения. В лабораторных экспериментах происходит повреждение поверхности образцов.

В-третьих, воздействие газов на стеклоизделия на стадии их формования происходит при более высокой температуре, чем в лабораторных исследованиях. Так, обработка ленты листового стекла диоксидом серы при ее вытягивании в районе нижних холодильников проводится при температуре 600-900⁰С, а в лабораторных опытах пластинки листового стекла нагреваются не выше 600⁰С (во избежание их деформации).

В-четвертых, особенностью лабораторных экспериментов является воздействие газовой среды на поверхность камеры, в которой проводится обработка стекла. Как будет показано ниже, материал камеры может оказывать влияние на изменение скорости реакции стекла с газообразными реагентами.

Пятое различие заключается в разной продолжительности обработки стекла газообразными реагентами в лабораторных и производственных условиях. Термохимическая обработка образцов в лаборатории обычно длится от нескольких минут до нескольких часов. Время реакции свежееотформованной поверхности штучных промышленных стеклоизделий с газообразными реагентами исчисляется секундами.

Следующими различиями между лабораторными и производственными экспериментами являются неодинаковые способы подачи газообразных реагентов к поверхности стекла, повреждение и загрязнение поверхности лабораторных образцов и др.

Приведенные аргументы позволяют сделать вывод о существовании принципиальных различий между методами обработки стекла газообразными реагентами в лабораторных и производственных условиях. Следовательно, изучая природу химического взаимодействия поверхности стекла с газообразными реагентами, нельзя считать идентичными результаты лабораторных и производственных экспериментов.

Во всех ранее проведенных работах химическое взаимодействие стекла с кислыми газами характеризовалось массой образовавшихся продуктов реакции на поверхности обработанных образцов [5, 8, 21-26]. Как в лабораторных, так и производственных экспериментах обработка стекла кислыми газами (SO₂, HCl, HBr, H₂S, SO₃ и др.) сопровождается образованием на его поверхности продуктов взаимодействия или так называемого налета выщелачивания. Следовательно, наличие на поверхности стекла, обработанного газообразными реагентами, налета является свидетельством протекания химической реакции. Качественный и количественный составы налета могут служить критериями оценки химического взаимодействия стекла с газообразными реагентами.

Использование массы образовавшегося налета в качестве критерия интенсивности процесса выщелачивания стекла газообразными реагентами имеет существенные недостатки. *Во-первых*, невозможно сопоставить реакционную способность различных газов даже по отношению к стеклу одного и того же состава, так как продукты взаимодействия имеют различный химический и минералогический состав. *Во-вторых*,

нельзя сравнить данные, полученные при различной продолжительности обработки стекла газами.

Анализ литературных данных стекол кислыми газами показал, что при обработке щелочных силикатных стекол кислыми газами образуется налет, в состав которого всегда входит Me^+ (Na^+ , K^+ и др.). Из этого следует важный вывод - кинетику взаимодействия стекла с газообразными реагентами целесообразно характеризовать скоростью выщелачивания Me^+ [3].

Применение скорости экстракции Me^+ в качестве критерия химического взаимодействия стекла с газообразными реагентами позволяет оценить способность его к выщелачиванию, независимо от состава продуктов реакций, причем при различной продолжительности обработки. Кроме того, определяя скорость экстракции Me^+ , можно сопоставить выщелачиваемость стекла при воздействии на него различных по природе реагентов: газов, воды, растворов кислот. Немаловажным преимуществом применения скорости выщелачивания Me^+ для оценки реакции стекла с газообразными реагентами по сравнению с известной методикой являются ее простота, экспрессность и более высокая точность.

Для расчета скорости выщелачивания Me^+ из стекла газами воспользуемся следующим выражением:

$$v_{Me^+} = C_{Me^+} \cdot V \cdot S^{-1} \cdot \tau^{-1},$$

где v_{Me^+} - скорость выщелачивания Me^+ из стекла, мкмоль Me^+ /(дм² поверхности стекла·мин);

C_{Me^+} - концентрация Me^+ в растворе, полученном после смывания налета дистиллированной водой, мкмоль Me^+ / дм³;

V – объем раствора, дм³;

S – площадь поверхности образца, дм²;

τ – продолжительность обработки, мин.

Основные режимы термохимической обработки образцов промышленных стекол газообразными реагентами разной природы в лабораторных условиях: температура – изменялась от комнатной до 700С, продолжительность обработки – до 120 мин, расход реагента на одну обработку - до 30 дм³.

На результаты экспериментов оказывают влияние три обстоятельства, которые не всегда учитывались другими исследователями. *Во-первых*, если продукты реакции имеют температуру плавления ниже температуры химического взаимодействия стекла с газообразными реагентами, то они интенсивно испаряются с поверхности образца, в результате чего получаются заниженные значения скорости выщелачивания Me^+ . Следовательно, в данные по определению скорости экстракции из стекла Me^+ следует вводить поправку на улетучивание продуктов реакции.

Во-вторых, возможно частичное или полное образование газообразных продуктов реакции. Естественно, в таких экспериментах невозможно правильно определить скорость выщелачивания Me^+ из стекла.

Химическое взаимодействие стекла с газообразными реагентами сопровождается образованием налета, который чаще всего полностью растворяется в воде. Однако в некоторых работах указывается на „пригорание” налета к поверхности стекла [3, 7]. В этом случае продукты реакции не полностью смываются водой. Нельзя забывать и о

плохой растворимости в воде фторидов щелочных металлов, присутствующих в составе продуктов реакции стекла с фторсодержащими газами. Отсюда следует вывод о необходимости проверки полноты смывания налета водой с поверхности обработанного стекла.

Обработка стекла газообразными реагентами в большинстве исследований проводилась при атмосферном давлении или незначительно отличавшемся от него, причем в одних работах камера (труба) находилась в вертикальном положении [7, 21-26], а в других – в горизонтальном [8, 15, 20]. Интересно отметить, что для обработки стекла диоксидом серы в печи с вертикальным расположением камеры реагент в нее подводится как сверху [22, 23, 25], так и снизу [7, 26]. На первый взгляд может показаться, что это не имеет особого значения. Однако в наших исследованиях установлено, что неправильно выбранное положение камеры и способ подачи газообразного реагента в нее приводят к неравномерной обработке поверхности стекла и искажению полученных результатов.

При выборе положения камеры необходимо учитывать следующее. Обработку листового стекла и наружной поверхности полых изделий, например, ампул, флаконов, бутылок, удобнее проводить в печи с вертикально расположенной реакционной камерой. При этом упрощается крепление образцов в печи и предотвращается их деформация при повышенной температуре. Равномерность обработки поверхности стекла достигается путем правильного подвода реагента к образцам. Способ подачи реагента в печь зависит от его плотности. Газы, которые тяжелее воздуха (SO_2 , Cl_2 , CO_2), подводятся к образцам сверху, а те, что легче его (HF , NH_3) - снизу.

На практике возможны более сложные варианты выбора способа обработки образцов стекла газообразными реагентами. Так, например, при обработке образцов дифтордихлорметаном при температуре выше 400°C происходит его пиролиз с образованием продуктов распада, которые легче (HF) и тяжелее (HCl) воздуха [27]. В этом случае, а также когда используются смеси газов или неизвестна плотность газообразного вещества по отношению к воздуху, рекомендуется термохимической обработке подвергать длинные полоски стекла (соответствующие высоте камеры). Для этого образцы обрабатывают газообразными реагентами в вертикальном и горизонтальном положении реакционной камеры, причем газообразный реагент подводится к стеклу в одном случае сверху, а в другом - снизу. По степени интенсивности и равномерности образования продуктов реакции на поверхности полоски можно безошибочно выбрать оптимальный вариант обработки стекла газообразными реагентами.

Целесообразно также обсудить вопрос о выборе материала для реакционной камеры. Требования к нему следующие: высокие температурная устойчивость и термостойкость, способность противостоять коррозии от разных агрессивных сред, низкая адсорбционная способность и др. В наибольшей мере этим требованиям отвечает кварцевое стекло. В наших экспериментах для изучения влияния природы материала камеры на реакцию газообразных реагентов со стеклом применялся такой метод. При одном и том же режиме термохимической обработки образцов стекла газообразными реагентами (температуре, концентрации и влажности среды, продолжительности обработки и т. д.) в реакционную камеру вставлялись трубы из разных материалов (фарфора, кварцевого стекла, различных металлов и сплавов), наружный диаметр которых соответствовал внутреннему размеру камеры. После этого определялась скорость выщелачивания из стекла Me^+ и сопоставлялись полученные результаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

1. Разработана методика термохимической обработки образцов промышленных стекол газообразными реагентами разной природы в лабораторных условиях. Методики выщелачивания стекла газообразными реагентами в лабораторных и производственных условиях имеют принципиальные различия, поэтому их нельзя отождествлять.
2. Химическое взаимодействие стекла с газообразными реагентами целесообразно характеризовать скоростью выщелачивания Me^+ .
3. Достоверность результатов по выщелачиванию стекла газообразными реагентами зависит от качества материала реакционной камеры и ее позиции (вертикальной или горизонтальной), способа подачи реагента на образцы (сверху или снизу) и других факторов.

Библиография:

1. Бутаев, А.М. *Прочность стекла*. Махачкала: Дагестанский государственный университет, 1997. 253 с.
2. Казаков, В.Д. *Повышение эксплуатационной надежности стеклянной тары*. Обзор. Москва: ЦНИИТЭИ пищепром, 1980. 49 с.
3. Шарагов, В.А. *Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами*. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
4. Ryder, R. J.; Poad, W.J., Pantano, C.G. *Improved Internal Treatments for Glass Containers*. In: J. Can. Ceram. Soc., 1982, v. 51, pp. 21-28.
5. Douglas, R.W.; Isard, J.O. *The Action of Water and of Sulphur Dioxide on Glass Surfaces*. In: J. Soc. Glass Technol., 1949, v. 33, N 154, p. 289-335.
6. Sendt, A. *Der Einfluß der Wasserstoffionen auf die Festigkeit und chemische Beständigkeit des Glases*. In: Glastechn. Ber., 1964, J. 37, N 2, s. 102-115.
7. Gaar, H. *Untersuchung über den Alkalientzug an Kristall - und Bleikristallglas durch Bildung von „Huttenrauch“ und die dadurch bewirkten Oberflächenveränderungen*. In: Glastechn. Ber., 1974, d. 47, № 4, s. 63-69.
8. Гороховский, В.А.; Щербакова, В.П. *Упрочнение листового стекла сернистым газом*. В: Производство технического и строительного стекла. Саратов, 1972, вып. 2, с. 117-123.
9. Shibayama, H.; Kawamoto, Y. *Tsuchihashi S. Surface Deterioration of some Optical Glasses by Acidic Vapor*. In: J. Ceram. Soc. Jap., 1972, v. 80, N 1 (918), pp. 43-52.
10. Hense, C.R.; Mecha, J.; Schaeffer, H.A. *Treatment of soda-lime-silica glass surfaces with fluorine-containing gases*. In: Glasstech. Ber., 1990, v. 63, N 5, pp. 127-134.
11. Boggs, J.E.; Mosher, H.P. *Kinetics of the Reaction of Hydrogen Chloride with Glass*. In: J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 76, N 10, pp. 3901-3903.
12. Boggs, J.E.; Ryan, L.L.; Peek, L.L. *The Reaction of Acid Gases with Pyrex Glass*. In: J. Phys. Chem., 1957, v. 61, N 6, pp. 825-827.
13. Schleifer, P.; Bugajski, W.; Kubacki, W. *Badania wpływu procesu chemotermicznego na zwiększenie wytrzymałości mechanicznej szkła*. In: Szkło i ceram., 1968, r. 19, N 8, s. 225-228.
14. Rosa, Festa D. et al. *Trattamenti superficiali con agenti fluoruranti su vetri sodico-calcici e loro effetto sulla resistenza chimica*. In: Riv. staz. sper. Vetro, 1977, v. 7, N 1, pp. 9-17.
15. Brow, R.K.; La Course, W.C. *Fluorine Treatments of Soda-Lime Silicate Glass Surfaces*. In: J. Amer. Ceram. Soc., 1983, v. 66, N 8, pp. C123-C124.
16. Кузнецова, Г.Н.; Шакина, Т.В. *Влияние структурно-химических особенностей силикатных стекол на эффект газового выщелачивания*. В: Физика и химия стекла, 1992, т. 18, № 3, с. 135-141.
17. Guloyan, Yu.A. *Surface phenomena in glass technology (A review)*. In: Glass and Ceramics, 2006, v. 63, N 5-6, pp. 146-153.
18. Shen, Ch.Q.; Pantano, C.G. *Surface composition changes of multi-component silicate glasses due to heat-treatment*. In: International Congress on Glass. Extended Abstracts, 2001, vol. 2, pp. 14-15.
19. Баргенов, Г.М. *Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла*. Москва: Стройиздат, 1974. 240 с.
20. Coward, J.N.; Turner, W.E.S. *The Clouding of Soda-Lime-Silica Glass in Atmospheres Containing Sulphur Dioxide*. In: J. Soc. Glass Technol., 1938, v. 22, pp. 309-323.
21. Boow, J.; Turner, W.E.S. *Effect of Annealing in a Sulphur Dioxide, Containing Atmosphere on the Modulus of Rupture of Sheet Glass*. In: J. Soc. Glass Technol., 1938, v. 22, pp. 356-371.
22. Bacon, F.R.; Calcamuggio, G.L. *Effect of Heat Treatment in Moist and Dry Atmospheres on Chemical Durability of Soda - Lime Glass Bottles*. In: Amer. Ceram. Soc. Bull., 1967, v. 46, N 9, pp. 850-855.

23. Ehrmann, P.; De Billy, M.; Zarzycki, J. *Etude de la migration „ponctuelle” des ions hydrogene dans un verre a glace*. In: *Verres et refract.*, 1964, v. 18, N 3, pp. 169-180.
24. Mochel, E.L.; Nordberg, M.E.; Elmer, T.H. *Strengthening of Glass Surfaces by Sulfur Trioxide Treatment*. In: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1966, v. 49, N 11, pp. 585-589.
24. Ящишин, И.Н.; Вахула, Я.И. *Роль окислов железа в обесцелачивании поверхности стекла*. В: *Физ. и химия стекла*, 1981, т. 7, № 2, с. 240-244.
25. Ящишин, И.Н.; Шевченко, В.В.; Горбай, З.В. *Повышение прочности листового стекла*. В: *Стекло и керамика*, 1974, № 8, с. 6-7.
26. Томановская, В.Ф.; Колотова, Т.Е. *Фреоны. Свойства и применение*. Справочник. Ленинград: Химия. Ленинградское отделение, 1970. 182 с.