

# МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИСТОВОГО СТЕКЛА, ТЕРМОХИМИЧЕСКИ ВЫЩЕЛОЧЕННОГО ГАЗООБРАЗНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

*Доктор хабилитат Василий Шарагов, Ион Бурковский*

*Бэлцкий государственный университет им. Алеку Руссо*

## ABSTRACT

The article determined the influence of different factors of thermochemical treatment of sheet glass with gaseous reagents on its mechanical properties. Sulfur and carbon dioxides, hydrogen chloride, dichlorodifluoromethane, difluorochloromethane and mixtures of these gases were used. The regimes of treatment of sheet glass are the following: temperature – between room temperature and 600 °C, the volume of the reagent for one treatment – between 1.5 and 30 l, duration – between 5 and 30 min. The central symmetrical flexural strength and impact strength of sheet glass after dealkalization by gaseous reagents were increased by 50-70 %, microhardness - by 10-20 % .

## Введение

Выщелачивание стекла кислыми газами (оксидами серы, азота и углерода, хлоридом водорода и др.) изучается около ста лет. Сущность химического взаимодействия промышленных стекол с кислыми газами сводится к экстракции катионов щелочных металлов из поверхностного слоя толщиной примерно 1 мкм, при этом степень его обесщелачивания достигает 80 %. Модельные двух- и трехкомпонентные щелочносиликатные стекла выщелачиваются кислыми газами на глубину до 30 мкм и более [1].

Цель проведенных экспериментов заключалась в определении влияния термохимической обработки газообразными реагентами на механические свойства листового стекла.

## Методика эксперимента

Объектом исследования являлось листовое стекло следующего химического состава (массовые доли, %): 72,63 SiO<sub>2</sub>, 1,72 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,09 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7,68 CaO, 3,48 MgO, 13,44 Na<sub>2</sub>O, 0,48 K<sub>2</sub>O, 0,34 SO<sub>3</sub>. Для термохимической обработки стекла применялись диоксиды серы и углерода, хлорид водорода, дифтордихлорметан, дифторхлорметан и смеси, состоящие из фторхлорсодержащего реагента и хлорида водорода (или диоксида серы),

при разном объемном соотношении этих газов.

Термохимическая обработка листового стекла в разных газовых средах проводилась следующим образом. Образцы стекла помещались в электрическую трубчатую печь при комнатной температуре. Скорость нагревания образцов стекла не превышала 10 °С/мин. При достижении заданной температуры в печь подавался газообразный реагент. Расход газового реагента контролировался и регулировался ротаметром типа РС-3А. Максимальная относительная погрешность измерения объема газа не превышала ± 3 %. После окончания обработки стекло охлаждалось в отключенной печи со скоростью не более 5 °С/мин. Абсолютная погрешность регулирования температуры не превышала ±5 °С.

Режимы термохимической обработки листового стекла следующие: температура – изменялась от комнатной до 600 °С, объем реагента на одну обработку – от 1,5 до 30 л, продолжительность – от 5 до 30 мин.

Механические свойства стекла характеризовались прочностью при центрально-симметричном изгибе, ударной вязкостью и микротвердостью. Сопротивление стекла к статическим нагрузкам определяется при помощи центрально-симметричного изгиба. Ударная вязкость является характеристикой динамической прочности стекла.

### Полученные результаты и их обсуждение

В результате термохимической обработки листового стекла хлоридом водорода, диоксидом серы, дифтордихлорметаном, дифторхлорметаном и смесями газов отмечалось образование на поверхности образцов продуктов выщелачивания разной интенсивности. При определении прочности при центрально-симметричном изгибе и ударной вязкости продукты реакции с поверхности образцов не удалялись.

Результаты испытания на статическую механическую прочность листового стекла, термохимически обработанного газообразными реагентами при температуре 550 °С в течение 15 мин (объем реагента на одну обработку составлял 15 л), приведены в табл. 1.

Таблица 1

Прочность при центрально-симметричном изгибе листового стекла, термохимически обработанного газообразными реагентами

Обработка стекла	Прочность, МПа				S, МПа	W, %	$K = \frac{\sigma_{\text{ср.обр.}}}{\sigma_{\text{ср.необр.}}}$
	$\sigma_{\text{ср.}}$	$\sigma_{\text{min}}$	$\sigma_{\text{max}}$	$\sigma_{\text{вер.}}$			
-	174	37	357	142	60	37,1	1,00
SO <sub>2</sub>	283	56	563	259	82	32,9	1,63
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	295	67	587	275	85	33,4	1,70
HCl	290	65	611	267	78	33,1	1,67

Данные табл. 1 свидетельствуют о существенном упрочнении стекла, термохимически обработанного газообразными реагентами. Все три реагента повышают среднюю прочность стекла на 60-70 %. Известно, что реальную прочность стекла необходимо оценивать его минимальным уровнем прочности, а не средним или максимальным значением [2]. Выщелачивание стекла газообразными реагентами повышает его минимальную прочность на 50-80 %. Наиболее вероятная прочность стекла после термохимической обработки возросла почти в 2 раза. Коэффициент вариации  $W$  у стекла, выщелоченного газообразными реагентами, практически такой же, как у стекла без обработки. Более высокое значение исправленного среднего квадратического отклонения отдельного результата  $S$  (стандарта) имеют образцы, подвергнутые воздействию термохимической обработке (см. табл.1).

Аналогичного характера результаты получены при определении влияния термохимической обработки стекла газообразными реагентами на его ударную вязкость. Минимальные, средние и максимальные значения ударной вязкости листового стекла, обработанного газообразными реагентами, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Ударная вязкость листового стекла, обработанного газообразными реагентами при температуре 600 °С в течение 15 мин (объем реагента на одну обработку составлял 15 л)

Обработка стекла	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>			S, кДж/м <sup>2</sup>	W, %	$K = \frac{\alpha_{\text{ср.обр.}}}{\alpha_{\text{ср.необр.}}}$
	$\alpha_{\text{ср.}}$	$\alpha_{\text{min}}$	$\alpha_{\text{max}}$			
-	2,7	0,9	5,4	1,1	34,0	1,00
SO <sub>2</sub>	4,6	2,3	8,8	1,6	34,3	1,70
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4,4	2,5	8,3	1,3	32,4	1,63
CHF <sub>2</sub> Cl	4,3	2,6	8,1	1,5	33,1	1,60
HCl	4,5	2,4	8,4	1,3	35,2	1,67
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> с SO <sub>2</sub>	4,4	2,5	7,9	1,4	34,9	1,63
CHF <sub>2</sub> Cl с SO <sub>2</sub>	4,5	2,5	8,2	1,5	34,4	1,67
CO <sub>2</sub>	2,8	1,0	5,6	1,1	36,2	1,03
Дополнительная термообработка	2,8	1,1	5,9	1,2	38,1	1,03

Табличные данные показывают, что обработка стекла диоксидом серы, дифтордихлорметаном, дифтордихлорметаном, хлоридом водорода и

смесями газов повышает не только среднюю и максимальную ударную вязкость, но и минимальную прочность, причем более, чем в 2 раза.

Обработка образцов диоксидом углерода даже при температуре 600 °С не изменила ударную вязкость стекла (см. табл.2). Это косвенно свидетельствует об отсутствии процесса химического взаимодействия между стеклом и диоксидом углерода.

Увеличение ударной вязкости стекла выщелачиванием его газами не сопровождается значительным изменением коэффициента вариации  $W$ , хотя отношение максимального значения ударной вязкости к минимальному уменьшается (см. табл.2). Исправленное среднее квадратическое отклонение отдельного результата  $S$  (стандарт) после выщелачивания стекла возрастает. Термохимическая обработка листового стекла исследованными газовыми реагентами, по-видимому, приводит к "залечиванию" дефектов разной степени опасности, причем примерно одинаково для всех реагентов.

Известно, что повторная термическая обработка стекла при температуре близкой к высшей температуре отжига повышает его статическую прочность [3]. Данные табл.2. свидетельствуют о том, что дополнительная термообработка листового стекла, т. е. без газовых реагентов, практически не изменила его ударную вязкость. Из этого следует, что повышение ударной вязкости стекла под воздействием термохимической обработки газообразными реагентами обеспечивается только за счет выщелачивания его поверхностного слоя.

Нами установлено, что с повышением температуры термохимической обработки ударная вязкость стекла возрастает. Зависимость прироста ударной вязкости листового стекла, выщелоченного газообразными реагентами, от длительности термохимической обработки и объема реагента на одну обработку имеет более сложный характер. Оптимальный режим термохимической обработки листового стекла исследованными газообразными реагентами в лабораторных условиях следующий: температура - 600 °С, продолжительность - 15 мин, объем газообразного реагента - 15 л.

Микротвердость стекла измерялась по методике [4]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что заметное повышение микротвердости стекла, обработанного газообразными реагентами, происходит при температуре 500 °С и выше. Прирост микротвердости для листового стекла, выщелоченного по оптимальному режиму термохимической обработки газообразными реагентами, достигает 10-20 %. Наибольший эффект получен при использовании следующих газовых смесей:  $CF_2Cl_2$  с  $SO_2$ ,  $CHF_2Cl$  с  $SO_2$ ,  $HCl$  с  $SO_2$ ,

Данные по микротвердости, прочности при центрально-симметричном изгибе и ударной вязкости коррелируют с результатами по скорости выщелачивания листового стекла, обработанного газообразными реагентами

[5], т. е. чем выше скорость экстракции из стекла катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , тем выше его механические свойства.

### **Выводы**

Термохимическая обработка листового стекла газообразными реагентами разной природы приводит к возрастанию его статической и динамической прочности, при этом также возрастает микротвердость.

Выщелачивание листового стекла хлоридом водорода, диоксидом серы и дифтордихлорметаном повышает его среднюю прочность при центрально-симметричном изгибе на 50-80 %.

Воздействие на стекло хлорида водорода, диоксида серы, дифтордихлорметана, дифторхлорметана и газовых смесей сопровождается повышением его средней ударной вязкости на 60-70 %, причем минимальное значение ударной прочности возрастает более, чем в два раза. Чем больше температура обработки, тем больший эффект достигается в повышении ударной вязкости листового стекла. Обработка диоксидом углерода не отражается на ударной вязкости стекла.

Повышение микротвердости листового стекла, выщелоченного газообразными реагентами, составляет 10-20 %.

В лабораторных условиях оптимальный режим упрочнения стекла следующий: температура - 600 °С, продолжительность - 15 мин, объем газообразного реагента - 15 л.

### **Список литературы**

1. ШАРАГОВ, В. А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами. Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
2. БРЕХОВСКИХ, С. М., КУЛАКОВ, В. М. Критерии и методы оценки конструкционной прочности стекла. В сборнике „Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол”. Москва: ВНИИЭСМ, 1972. С. 36-43.
3. БАРТЕНЕВ, Г. М., Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла, Москва: Стройиздат, 1974. 240 с.
4. ШАРАГОВ, В. А., БУРКОВСКИЙ, И. А. Микротвердость листового стекла, термохимически обработанного газовыми реагентами. Conferința fizicienilor din Moldova CFM-2012. Bălți, 2012. P. 121-123.
5. ШАРАГОВ, В. А., БУРКОВСКИЙ, И. А. Методика определения интенсивности выщелачивания неорганических стекол кислыми газами. Revistă Tehnoscopia. 2013. Nr 1(8). P.8-14.