

УДК 666.11.01

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА, ВЫЩЕЛОЧЕННОГО КИСЛЫМИ ГАЗАМИ, ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Георгий Дука, акад. докт. хаб.
(Академия наук Молдовы)

Василий Шарагов, доц. докт. хаб.

(Государственный университет им. А. Руссо, Республика Молдова)

Анализируются ИК спектры отражения листового стекла, подвергнутого термохимической обработке газообразными реагентами. Листовое стекло обрабатывалось газами в лабораторных и производственных условиях. Для термохимической обработки стекла применялись диоксиды серы и углерода, дифтордихлорметан, дифторхлорметан, смеси дифтордихлорметана с диоксидом серы. Устанавливаются режимы обработки листового стекла: температура - от комнатной до 950 °С, объем реагента на одну обработку – до 15 л, продолжительность – до 15 мин. Рассматривается механизм взаимодействия стекла с газообразными реагентами.

Введение

Природа реакции стекла с кислыми газами (оксидами серы и углерода, хлоридом водорода и др.) изучается около ста лет. Механизм взаимодействия промышленных стеклоизделий с кислыми газами сводится к выщелачиванию поверхностного слоя на глубину ориентировочно 1 мкм, при этом степень его обесщелачивания достигает 60 %. Двух- и трехкомпонентные силикатные стекла выщелачиваются кислыми газами на глубину до 30 мкм. Термохимическая обработка промышленных стеклоизделий кислыми газами повышает их химическую стойкость в несколько раз, при этом также возрастает их механическая прочность на 20-30 %, микротвердость и термостойкость – на 10-20 % [1]. Значительное повышение химической стойкости стеклянной тары происходит при ее обработке фторсодержащими соединениями [1-3]. Механизм такого взаимодействия не выяснен.

Для исследования поверхностных слоев стекла применяются различные методы физико-химического анализа: электронная спектроскопия для химического анализа, рентгеновская фотоэлектронная спектрометрия, вторичная ионная масс-спектроскопия, инфракрасная (ИК) спектроскопия отражения, Оже-электронная спектроскопия и многие др. [4 - 6].

Фундаментальные исследования по выяснению механизма коррозии поверхности силикатных стекол проведены при помощи ИК спектроскопии отражения [7-12 и др.]. Экспериментально доказано, что воздействие на стекло воды, водных растворов различных веществ и других реагентов

сопровождается обогащением его поверхности кремнеземом, о чем свидетельствует кажущееся смещение полос в области примерно 1060 и 960 см^{-1} в сторону увеличения волнового числа.

Цель проведенных экспериментов заключалась в выяснении возможности применения ИК спектроскопии отражения для исследования структуры поверхностных слоев листового стекла, подвергнутого обработке газообразными реагентами.

Методика эксперимента

Объектом исследований являлось листовое стекло следующего химического состава (массовые доли, %): 72,55 SiO_2 , 1,83 Al_2O_3 , 0,10 Fe_2O_3 , 7,65 CaO , 3,61 MgO , 13,57 Na_2O , 0,46 K_2O , 0,31 SO_3 . В качестве газообразных реагентов применялись технические диоксиды серы и углерода, дифтордихлорметан, дифторхлорметан, смеси дифтордихлорметана с диоксидом серы (при разном объемном соотношении этих газов).

Методика обработки стекла газообразными реагентами следующая. В лабораторных экспериментах пластинки листового стекла помещались в электрическую трубчатую печь при комнатной температуре. Скорость нагревания образцов стекла составляла 5-10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. При достижении заданной температуры в печь подавался газообразный реагент из баллона. Расход газового реагента контролировался и регулировался ротаметром типа РС - 3А. Максимальная относительная погрешность измерения объема газа не превышала $\pm 3\%$. После окончания обработки стекло охлаждалось в отключенной печи со скоростью 2-5 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Образцы из печи вынимались при температуре не выше 100 $^{\circ}\text{C}$. Абсолютная погрешность регулирования температуры не превышала $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

Лабораторные режимы обработки стекла: температура изменялась от комнатной до 700 $^{\circ}\text{C}$, объем реагента на одну обработку – до 15 л, продолжительность – до 15 мин.

В производственных условиях термохимическая обработка листового стекла дифтордихлорметаном и сернистым газом была проведена на системе вертикального безлодочного вытягивания. Лента стекла обдувалась газовым реагентом на стадии ее формования при температуре от 600 до 950 $^{\circ}\text{C}$. Для обработки применялись перфорированные трубы из жароупорной стали. Трубы находились в районе верхних и нижних холодильников по обе стороны от ленты стекла на расстоянии от 5 до 15 см.

После термохимической обработки на поверхности стекла образовались продукты реакции в виде налета. Для получения ИК спектров применялись образцы, с которых налет стирался ватой.

ИК спектры отражения снимались на приборе UR-20 в области 400-4000 см^{-1} . Максимальная абсолютная погрешность волнового числа при 400 см^{-1} составляет $\pm 4 \text{ см}^{-1}$, при 700 см^{-1} – $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ и при 4000 см^{-1} – $\pm 10 \text{ см}^{-1}$.

Полученные результаты и их обсуждение

На первой стадии лабораторных экспериментов изучалось влияние температуры на взаимодействие стекла с газообразными реагентами. Для этого температура обработки изменялась от комнатной до 600 °С. Прочие условия обработки (объем реагента на одну обработку, влажность газовой среды, продолжительность обработки и др.) оставались неизменными.

Спектры листового стекла исходного (без обработки) и обработанного реагентами (дифтордихлорметаном, дифторхлорметаном, диоксидом серы и смесями этих газов) при температурах 20, 100 и 200 °С не отличались между собой. Это означает, что химическое взаимодействие между стеклом и газами при данных условиях отсутствует. Изменения на ИК спектрах стекла, подвергнутого воздействию вышечисленных реагентов, выявлены при температуре 300 °С. В дальнейшем были сняты ИК спектры отражения листового стекла, которое было обработано газообразными реагентами при температуре от 400 до 600 °С. В качестве примера на рис. 1 представлены ИК спектры отражения листового стекла, обработанного дифтордихлорметаном при температуре от 400 до 600 °С.

Данные рис. 1. свидетельствуют о том, что существенные изменения в ИК спектрах отражения листового стекла, обработанного дифтордихлорметаном, происходят при температуре 500 °С и достигают максимума при температуре 600 °С. В первую очередь вызывают интерес изменения в положениях полос в области примерно 960 и 1060 см⁻¹.

Известно [7-14], что пик спектра 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.1 наглядно демонстрирует, что повышение температуры обработки стекла от 300 до 600 °С 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 470-480 см⁻¹, однако степень изменения в этом случае значительно слабее (см. рис.1). Меньший пик характеризует деформационные колебания связи ≡Si-O-Si≡ [7, 8, 14].

Обогащение поверхностных слоев листового стекла кремнеземом объясняется соответствующим уменьшением щелочных компонентов. Об этом свидетельствует изменение положения полосы, ответственной за связь ≡Si-O-Me (Me – щелочной катион), в области примерно 960 см⁻¹. Данная полоса на спектрах, полученных после термохимической обработки образцов листового стекла дифтордихлорметаном, занимает положение с большим значением волнового числа (см. рис. 1). Экспериментально доказано, что такое изменение на ИК спектрах отражения щелочно-силикатных стекол вызвано уменьшением концентрации Na⁺ в поверхностных слоях образцов [7-

13]. Справедливость такого вывода косвенно подтверждается данными по измерению микротвердости листового стекла, обработанного дифтордихлорметаном [15]. В наших экспериментах микротвердость стекла возрастала с повышением температуры обработки дифтордихлорметаном, что приводило к снижению 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.

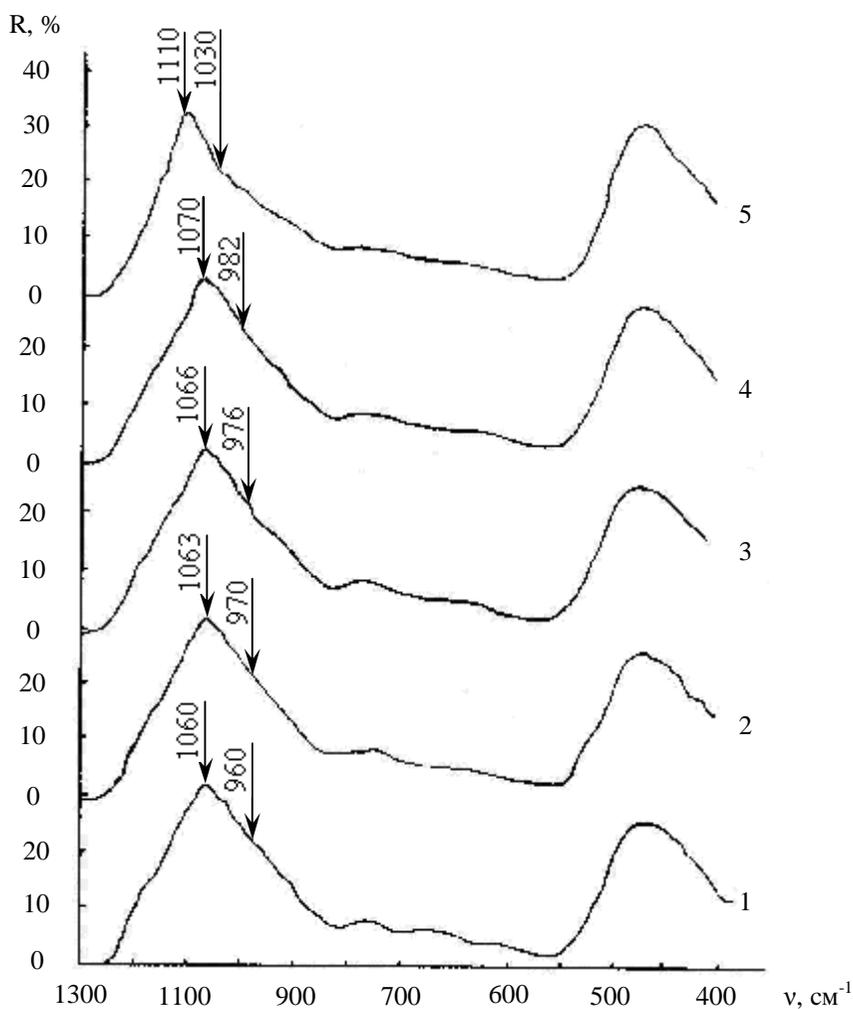


Рис. 1. ИК спектры отражения листового стекла исходного (1) и обработанного дифтордихлорметаном при температуре 300 (2), 400 (3), 500 (4) и 600 (5) $^{\circ}\text{C}$
Продолжительность обработки – 15 мин, объем газового реагента – 15 л.

На рис. 2. показаны ИК спектры отражения листового стекла, обработанного при температуре 600 °С разными газообразными реагентами (при одних и тех же условиях).

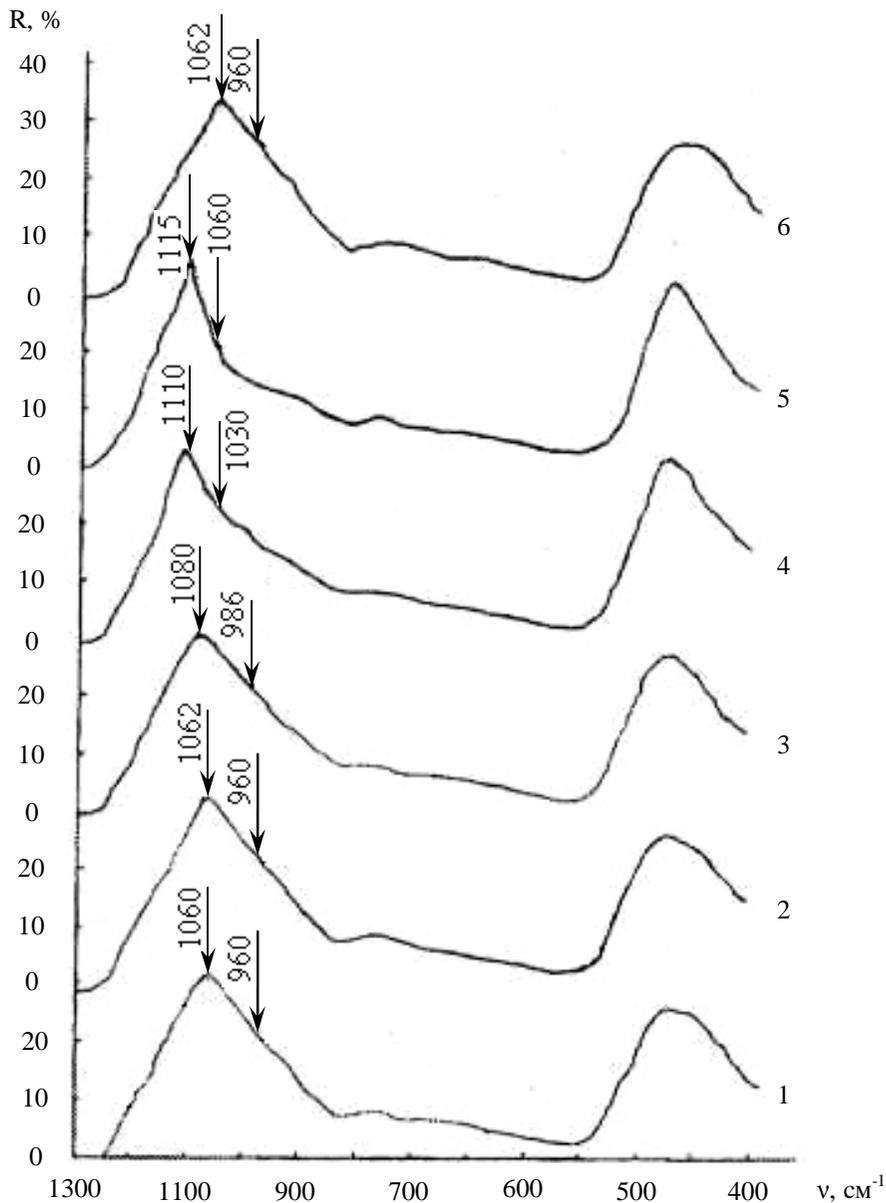


Рис. 2. ИК спектры отражения листового стекла исходного (1) и обработанного при температуре 600 °С диоксидом углерода (2), диоксидом серы (3), дифтордихлорметаном (4), смесью дифтордихлорметана с диоксидом серы в объемном соотношении 1:1 (5), а также после дополнительной термообработки (6). Продолжительность обработки – 15 мин, объем газового реагента – 15 л.

Изменения в положении полос в области 1060 и 960 см^{-1} показывают, что термохимическая обработка листового стекла дифтордихлорметаном, диоксидом серы и смесью дифтордихлорметана с диоксидом серы приводит к его выщелачиванию. Наибольший эффект в экстракции из стекла Na^+ достигается при использовании для обработки смесей дифтордихлорметана с диоксидом серы. Спектры стекла, обработанного дифтордихлорметаном и дифторхлорметаном, подобны. При увеличении продолжительности обработки и объема реагента интенсивность выщелачивания возрастает.

В литературе приводятся противоречивые сведения о способности углекислого газа выщелачивать промышленные стекла [1, 16-18]. Данные рис.2 убедительно свидетельствуют об отсутствии химического взаимодействия между листовым стеклом и диоксидом углерода.

При термохимической обработке листового стекла газообразными реагентами в лабораторных условиях образцы повторно нагреваются. Установлено [1, 19], что дополнительная термообработка стекла может существенно влиять на состояние поверхности стекла и его свойства. В наших экспериментах дополнительная термообработка стекла проводилась в условиях, аналогичных термохимической обработке, но без газовых реагентов. Рис. 2 иллюстрирует положение, 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 температурной диффузией Na^+ .

Изменения на ИК спектрах, снятых с листового стекла, обработанного дифтордихлорметаном и диоксидом серы в производственных условиях, менее существенны по сравнению с лабораторными экспериментами.

Таким образом, ИК спектры отражения эффективно и точно отражают процесс химического взаимодействия стекла с газовыми реагентами.

Заключение

Впервые при помощи ИК спектроскопии отражения установлено, что химическое взаимодействие между листовым стеклом и газообразными реагентами (дифтордихлорметаном, дифторхлорметаном, диоксидом серы и смесями дифтордихлорметана с диоксидом серы) происходит при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ и выше.

На ИК спектрах образцов, полученных после термохимической обработки вышеперечисленными реагентами, полосы в области примерно 960 и 1060 см^{-1} занимают положение с более высоким значением волнового числа. Для пика в области примерно 1060 см^{-1} это свидетельствует об

обогащении поверхностных слоев стекла кремнеземом. Соответственно, увеличение значения волнового числа для полосы в области примерно 960 см^{-1} вызвано уменьшением концентрации Na^+ в поверхностных слоях образцов. Из этого следует, что термохимическая обработка листового стекла газовыми реагентами сопровождается его выщелачиванием. Изменение пика в области примерно $470\text{--}480\text{ см}^{-1}$ можно использовать только для качественной регистрации процесса выщелачивания стекла газовыми реагентами, так как степень изменения данной полосы не достаточна для количественного измерения и сопоставления.

Установлено, что увеличение продолжительности обработки и объема реагента приводит к усилению процесса выщелачивания стекла. Наибольшие изменения состава и структуры поверхностных слоев листового стекла происходят при использовании для термохимической обработки смесей дифтордихлорметана с диоксидом серы. Диоксид углерода и дополнительная термообработка листового стекла практически не изменяют состав и структуру его поверхностных слоев.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности применения ИК спектроскопии отражения для исследования структуры поверхностных слоев стекла, подвергнутого обработке газообразными реагентами.

Список литературы

1. Шарагов, В. А., *Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами*, Кишинев, 1988, 130 с.
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. Hubert, F. *Improving the chemical durability of hollow glass containers by combined fluorine - SO_3 treatment*, Riv. star. sper. Vetro, 1986, V. 16, № 6, p. 29-35.
4. Rupertus, V., Bange, K. *Sophisticated techniques for studying glass surfaces*, International Congress on Glass. Extended Abstracts, 2001, Vol. 1, p. 2-11.
5. Бузник, В. М. *Ядерная спектроскопия стекла (обзор)*, Физ. и химия стекла, 2000, Т. 26, № 1, с. 3-29.
6. Hench, L. L. *Chemical and compositional analysis of glass surfaces*, Riv. Stn. Spr. Vetro, 1990, V. 20, №6, p. 123-135.
7. 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, № 3, p. 247-255.
8. Hench, L. L. *Characterization of glass corrosion and durability*, J. Non-Cryst. Solids, 1975, V. 19, p. 27-39.

9. Takashima, H., Saito, H. *Change of Infra-red Reflection Spectra of the Silicate Glass Corroded with Moisture*, J. Ceram. Soc. Jap, 1977, V. 85, № 7(983), p. 311-317.
10. Takashima, H., Saito, H. *Relation between Infra-red Reflection Spectra and Corrosion State of Silicate Glass with Acid and Alkaline Aqueous Solution*, J. Ceram. Soc. Jap, 1977, V. 85, № 9(985), p. 472-474.
11. Geotti-Bianchini, F., De Riu Luca, Gaqtiardi, G, a. a. *New interpretation of the IR reflectance spectra of SiO₂-rich films on soda-lime glass*, Glastechn. Ber, 1991, V. 64, № 8, p. 205-217.
12. Балашова, С. Ю., Баранова, Г. И., Белюстин, А. А. и др. *ИК спектроскопическое исследование взаимодействия натриевоалюмосиликатных электродных стекол с водными растворами*, Физ. и химия стекла, 2000, Т. 26, № 5, с. 718-728.
13. Шольце, Х. *Изучение поверхностных слоев выщелоченных натриевокальцевосиликатных стекол методами секционирования и ИК – спектроскопии*, Физика и химия стекла, 1975, Т.1, №6, с. 567-571.
14. *Инфракрасные спектры щелочных силикатов*, Под ред. А. Г.. Власова и В. А. Флоринской, Ленинград, 1970, 344 с.
15. Sharagov, V. *Properties of sheet glass thermochemically treatment by difluorodichloromethane*, Proc. of the XX International Congress on Glass. Kyoto (Japan), 2004. CD-ROM. 4 p.
16. Schleifer, P., Bugajski, W., Kubacki, W. *Badania wplywu procesu chemotermicznego na zwiekszenie wytrzymalosci mechanicznej szkla*, Szklo i ceram, 1968, R. 19, № 8, s. 225-228.
17. Lombardo, T., Lefevre, R. A., Geotti-Bianchini, F., Cachier, H. *Carbonaceous contamination on float glass surface exposed to atmospheric pollution in Paris*, Book of Abstracts of the 6-th European Society of Glass Science and Technology, 2002, p. 207.
18. 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.
19. Scholze, H. *Glass: Nature, Structure, and Properties*, New-Iork, Berlin, Springer-Verlag, 1991, 356 p.

CZU 666.11.01

**THE STRUCTURE OF THE SURFACE LAYERS OF THE
SHEET GLASS, DEALKALIZED WITH ACID GASES,
ACCORDING TO INFRARED REFLECTION SPECTROSCOPY**

Gheorghe Duca, Academician

(Academy of Sciences of Moldova)

Vasilii Sharagov, Associate Professor, Doctor Habilitat

(Alecu Russo Balti State University, Moldova)

The purpose of this article is to analyze the Infrared reflection spectra, received for the sheet glass which was exposed to thermochemical treatment with gaseous reagents. The sheet glass was exposed to gas treatment both in laboratory and industrial conditions. For thermochemical treatment of glass such substances as sulfur and carbon oxides, difluorodichloromethane, difluorochloromethane and the mixture of difluorodichloromethane with sulfur dioxide were used. The regimes of treatment of sheet glass are the following: temperature – between room temperature and 950 °C, the volume of the reagent per one treatment – up to 15 l, duration – up to 15 min., flow rate of reagent – up to 15 l. The mechanism of interaction of the surface of sheet glass with gaseous reagents is discussed.

Prezentat la redacție la 28.09.08