

Чем больше длина волны падающего луча света, тем меньше показатель преломления. Луч белого (смешанного) света, входя в стекло под углом к поверхности, расщепляется на пучок расходящихся цветных лучей, т. е. подвергается дисперсии.

*Химическая стойкость* – способность стекла сопротивляться разрушающему действию воды, кислот и щелочных сред.

По характеру действия на стекло реагенты разделяются на две группы:

- 1) вода, растворы кислот (кроме плавиковой и фосфорной), нейтральные или кислые растворы солей (водородный показатель  $\text{pH} \leq 7$ );
- 2) растворы гидроксидов, карбонатов, других щелочных реагентов, плавиковая и фосфорная кислоты ( $\text{pH} > 7$ ).

При действии на стекло реагентов 1-й группы происходит выщелачивание поверхности. Реагенты 2-й группы разрушают кремнеземистый каркас стекла. Изделия из основных промышленных стекол в основном подвергаются действию воды или разбавленных кислот сред, в связи с этим водостойкость стекол обычно определяют методом выщелачивания поверхности зерен стекла под воздействием воды или слабых растворов кислот.

Для сравнительной оценки химической стойкости (водостойкости) промышленные стекла классифицируют по гидролитическим классам, характеризующимся расходом 0,01% раствора HCl на 1 кг зерен стекла:

Класс .....	I	II	III	IV	V
Расход HCl, мл .....	до 0,1	0,1-0,2	0,2-0,85	0,85-2	2-3,5

### Упрочнение термическими методами

**Отжиг стекла** – это регулируемое охлаждение изделий от температуры формования до температуры цеха. Режим отжига зависит от состава и свойства стекла, размеров и толщины стенок изделий. Чтобы установить режим отжига, определяют две его крайние точки, т. е. тот интервал температур, в пределах которого ослабляются и исчезают остаточные напряжения. Эти температуры соответствуют вязкости  $10^{12}$  Па·с (высшая температура отжига) и  $10^{14}$  Па·с (низшая температура отжига). Для построения температурной кривой отжига необходимо знать состав стекла и размеры изделий.

Для каждого вида изделий делают расчет режима отжига, т. е. определяют для данного состава стекол температуры и параметры отжига по операциям (табл. 2).

При расчете сначала вычисляют высшую температуру отжига в зависимости от состава стекла (табл. 3).

Подобрав состав, наиболее близкий к заданному, проводят корректировку высшей температуры отжига в соответствии с данными табл. 4.

**Пример.** Рассчитать высшую температуру отжига тарного стекла состава (%): SiO<sub>2</sub> 72,7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,3; CaO 6,0; MgO 4,0; Na<sub>2</sub>O 14,5.

1. Из данных табл. 3 находят состав стекла, близкий заданному, – состав № 10. Высшая температура отжига этого состава 560 °С.

2. 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при содержании его в стекле 0-5% повышает температуру отжига на 3 °С (см. табл. 4). В заданном составе стекла содержится 2,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Следовательно, высшая температура отжига понизится на 1,5°С ( $3(2,5-3) = -1,5$ ).

## 2. Температурный режим отжига (по операциям)

Операция	Режим	Операция	Режим
	<b>Полные изделия</b>		<b>Листовое стекло</b>
1	Предварительное нагревание (или охлаждение) изделий до высшей температуры отжига	1	Быстрое охлаждение стекла до высшей температуры отжига
2	Выдержка изделий при высшей температуре отжига	2	Медленное охлаждение от высшей до низшей температуры отжига
3	Медленное охлаждение изделий от высшей до низшей температуры отжига	3	Быстрое безопасное охлаждение от низшей температуры окружающей среды
4	Быстрое безопасное охлаждение изделий от низшей температуры отжига до температуры окружающей среды		

## 3. Высшая температура отжига, °С, в зависимости от содержания оксидов в стекле

Номер состава	Содержание оксида, %											Высшая температура отжига, °С
	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	ZnO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	64,5	7	–	11,5	–	10	–	7	–	–	–	630
2	62,43	8,9	–	6,26	8,06	0,62	0,08	13,65	–	–	–	610
3	71	10,1	–	–	18,6	–	–	–	–	–	0,3	610
4	73,31	8,4	–	6,14	9,38	0,65	0,07	2,05	–	–	–	588
5	74,74	10,38	–	14,22	–	0,45	0,21	–	–	–	–	581
6	68,52	10,26	–	16,22	–	2,5	2,1	–	–	–	–	570
7	73,96	9,74	–	13,54	–	2,67	0,09	–	–	–	–	562
8	74,07	7,91	–	12,72	–	5,23	0,07	–	–	–	–	560
9	72	1,55	0,45	7,2	10,45	–	–	8,15	–	–	0,2	560
10	73	7	2,5	14,5	–	3	–	–	–	–	–	560
11	66,45	5,4	–	7,85	13,7	1,5	–	1,1	–	3,8	0,2	535
12	75	7,52	1,64	14,84	–	9,3	0,08	–	–	–	–	524
13	82,64	0,02	–	16,98	–	0,28	0,08	–	–	–	–	522
14	66,25	17,28	–	15,89	–	0,52	0,06	–	–	–	–	496
15	59,44	–	–	12,31	–	0,42	0,06	–	27,77	–	–	446
16	31,6	–	–	–	2,85	–	–	–	65,35	–	0,2	370

3. 1% CaO при содержании его в стекле 5-10% увеличивает температуру отжига на 6,6 °С. В заданном составе содержится 6% CaO, следовательно, высшая температура отжига понизится на 6,6 °С ( $6,6 (6-7) = -6,6$ ).

4. 1% MgO при содержании его в стекле 0-5% повышает температуру отжига на 3,5 °С. В заданном составе содержится 2% MgO, следовательно, высшая температура отжига повысится на 5,25 °С ( $3,5 (4-2,5) = 5,25$ ).

5. Содержание NaO<sub>2</sub> в обоих стеклах одинаковое, а влияние 0,3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не учитывается.

6. Высшая температура отжига заданного состава стекла  $t_b = 560 - 1,5 - 6,6 + 5,25 \approx 557$  °С.

#### 4. Изменение высшей температуры отжига, °С, при замене 1% SiO<sub>2</sub> на 1% другого оксида

Оксид	Содержание оксида в стекле, %								
	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	30-35	35-40	40-50
Na <sub>2</sub> O	-	-	-4	-4	-4	-4	-4	-	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-3	-3	-	-	-	-
MgO	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	-	-	-	-
CaO	7,8	6,6	4,2	1,8	0,4	-	-	-	-
ZnO	2,4	2,4	2,4	1,8	1,2	0,4	-	-	-
BaO	1,4	-	-0,2	-0,9	-1,1	-1,6	-2	-2,6	-
PbO	-0,8	-1,4	-1,8	-2,5	-2,6	-2,8	-3	-3,1	-3,1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,2	4,8	2,6	0,4	-1,5	-1,5	-2,6	-2,6	-2,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	3	3	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,6	1,7	-2,2	-2,8	-	-	-

Для расчета температурно-временных режимов отжига стеклотарных и сортовых изделий используются следующие обозначения:  $t_{\text{в}}$  и  $t_{\text{н}}$  – высшая и низшая температура отжига, °С;  $t'_{\text{изд}}$  и  $t''_{\text{изд}}$  – температура изделий перед отжигом и после отжига, °С;  $\alpha' = \alpha \cdot 10^7$  – температурный коэффициент линейного расширения, °С<sup>-1</sup>;  $a_{\text{max}}$  – максимальная толщина стенки изделия, см;  $a_{\text{cp}}$  – средняя толщина стенки изделия, см;  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$  – время охлаждения (нагревания) или выдержки изделий, мин (табл. 5);  $v_1, v_3, v_4$  – скорости охлаждения (нагревания) изделий, °С/мин.

Режимы отжига рассчитывают двумя способами (см. табл. 5). По первому способу скорости и время охлаждения (нагревания) вычисляют по эмпирическим формулам для каждой стадии отжига. По второму способу сначала определяют скорость охлаждения на третьей стадии, а в зависимости от нее – скорость нагревания и охлаждения на первой и четвертой стадиях.

Пример расчета режима отжига тарных изделий из стекла, состав которого приведен при:  $t_{\text{в}} = 557$  °С,  $t'_{\text{н}} = 450$  °С,  $t'_{\text{изд}} = 450$  °С,  $t''_{\text{изд}} = 40$  °С,  $\alpha' = 90$  °С<sup>-1</sup>,  $a_{\text{max}} = 0,5$  см,  $a_{\text{cp}} = 0,3$  см, дан в табл. 6.

В практических условиях время на всех стадиях увеличивается из-за неопределенности температурных границ по длине туннеля печи отжига. Обычно время отжига для принятых видов изделий составляет в зависимости от точности поддержания температуры 50-70 мин.

**Контроль качества.** Для контроля качества отжига применяется поляризационно-оптический метод, который основан на явлении двойного лучепреломления, возникающем в стекле под действием внутренних напряжений и вызывающем его окраску, наблюдаемую с помощью полярископа. Хороший отжиг характеризуется преобладанием в окраске фиолетовых и красных цветов, удовлетворительный – оранжевых, голубых и голубовато-зеленых, неудовлетворительный – зеленых и желтых цветов. Наиболее точно напряжения в стекле и изделиях можно оценить полярископами – поляриметрами (количественная оценка).

**Оборудование для отжига.** Стекло вертикального вытягивания отжигается непосредственно в шахте вытягивающей машины, другие виды стекол и изделий – в горизонтальных, а иногда в вертикальных отжигательных печах (табл. 7).

**Закалка.** При закалке в поверхностных слоях изделий для повышения механической и термической прочности создают остаточные напряжения. Температуры

**5. Формула для расчета режима отжига**

Стадии отжига	Способ расчета	
	Первый	Второй
1. Быстрое нагревание (охлаждение) до высшей температуры отжига	$v_1 = \frac{20}{a_{\max}} \div \frac{30}{a_{\max}}$	$v_1 = 10v_3$
	Нагревание $\tau_1 = \frac{t_B - t'_{\text{изд}}}{v_1}$	
	Охлаждение $\tau_1 = \frac{t'_{\text{изд}} - t_B}{v_1}$	
2. Выдерживание изделий при высшей температуре отжига	$\tau_2 = (70 \div 120) \frac{a_{\max}^2}{4}$	
	Обычно	$\tau_2 = 28a_{\text{ср}} - 3$
3. Медленное охлаждение	$\tau_2 = 102 \frac{a_{\max}^2}{4}$	$v_3 = \frac{40}{a' a_{\text{ср}}^2}$
	$v_3 = 1,33 a_{\max}^2$	
4. Быстрое охлаждение		$\tau_3 = \frac{t_B - t_H}{v_3}$
	$v_4 = \frac{10}{a_{\max}^2} \div \frac{15}{a_{\max}^2}$	$v_4 = 10v_3$
	Можно принимать $v_4 = 20 \div 60 \text{ }^\circ\text{C/мин}$	
	$\tau_4 = \frac{t_H - t''_{\text{изд}}}{v_4}$	
	Температуру изделий можно принимать 40 °С	

**Примечания:**

1. Режимы отжига плоского стекла (листового, плиток) рассчитывают для стадий 1, 3, 4, при полутолщине стекла

$$a = \frac{a_{\max}}{2}$$

2. Скорость быстрого нагрева (охлаждения) можно рассчитывать по формуле  $v_1 = \frac{20}{a^2} \div \frac{30}{a^2}$

3. Скорость медленного охлаждения для листового стекла рассчитывают по формуле  $v_3 = 0,33/a^2$ .

ратуру закалки (°С) приближенно определяют по формуле  $t_3 = t_B + 80$ , где  $t_3$  – температура закалки;  $t_B$  – высшая температура отжига.

Окончательно температуру закалки устанавливают с учетом практических условий. Закалке подвергают листовое стекло, иногда сортовую посуду, главным образом прессованные стаканы.

Перед закалкой обеспечивают равномерное распределение температуры по толщине изделий. Разность температур не должна быть больше 10 °С. Средняя продолжительность нагрева стекла до температуры закалки при нормальных условиях 40 с на 1 мм толщины стекла. При установлении режима нагрева исходят из этого значения, а затем в процессе работы его корректируют (табл. 8).

### 6. Пример расчета режимов отжига

Стадия отжига	Способ расчета	
	Первый	Второй
1	$v_1 = \frac{25}{a_{\max}} = \frac{25}{0,5} = 50 \text{ } ^\circ\text{C/мин};$ $\tau_1 = \frac{557 - 450}{50} = 2,1 \text{ мин}$	$v_1 = 10v_3 = 50 \text{ } ^\circ\text{C/мин};$ $\tau_1 = \frac{557 - 450}{50} = 2,1 \text{ мин}$
2	$\tau_2 = 102(0,25)^2 = 6,4 \text{ мин}$	$\tau_2 = 28a_{\text{ср}} - 3 = 28 \cdot 0,3 - 3 = 5,4 \text{ мин}$
3	$v_3 = \frac{1,33}{(0,5)^2} = 5,3 \text{ } ^\circ\text{C/мин};$ $\tau_3 = \frac{557 - 450}{5,3} = 20 \text{ мин}$	$v_3 = \frac{40}{90 \cdot 0,09} = 5 \text{ } ^\circ\text{C/мин};$ $\tau_3 = \frac{557 - 450}{5} = 21,4 \text{ мин}$
4	$v_4 = \frac{10}{(0,5)^2} = 40 \text{ } ^\circ\text{C/мин};$ $\tau_4 = \frac{450 - 40}{40} = 10,25 \text{ мин}$	$v_4 = 10v_3 = 50 \text{ } ^\circ\text{C/мин};$ $\tau_4 = \frac{450 - 40}{50} = 8,2 \text{ мин}$
	<b>Общее время отжига</b>	
	$\tau = 38,75 \text{ мин}$	$\tau = 37,1 \text{ мин}$

### 7. Характеристики отжигательных печей для стекла

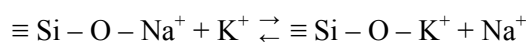
Показатель	Камерные	Муфельные	Роликовые	Циркуляционные	Вертикальные
Отжигаемые изделия	Полые и штучные	Полые и штучные	Листовое стекло	Листовое стекло, полые и штучные	Полые
Производительность, т/сут	0,02-1,5	1-50	До 600	До 100	1-200
Режим работы	Периодический		Непрерывный		
Источник теплоты	Газообразное и жидкое топливо, электроэнергия				
Характер передачи теплоты	Прямой нагрев,	Муфельный	Муфельный, конвективный	Конвективный	Муфельный, конвективный
Направление движения	–	–	Горизонтальное	–	Вертикальное
Транспортное устройство (конвейер)	–	Сетчатый и пластинчатый	Роликовый	Сетчатый, пластинчатый	Люлечный
Характер движения	–	–	Непрерывный		–
Укладка изделий	Бессистемная	Упорядоченная	Непрерывная лента	Упорядоченная	Бессистемная и упорядоченная
Движение газов	Естественное и принудительное	Естественное		Принудительное	Естественное и принудительное
Скорость продвижения изделий, м/ч	–	1-100	50-1000	1-100	1-30

### 8. Продолжительность нагрева стекла в зависимости от его толщины

Толщина, мм	Относительная выдержка, с, на 1 мм толщины						
	37	38	39	40	41	42	43
4	2-28	2-32	2-36	2-40	2-44	2-48	2-52
4,1	2-32	2-36	2-40	2-44	2-48	2-52	2-56
4,2	2-35	2-40	2-44	2-48	2-52	2-56	3-01
4,3	2-39	2-43	2-48	2-52	2-56	3-00	3-05
4,4	2-43	2-47	2-52	2-56	3-00	3-05	3-09
4,5	2-46	2-51	2-55	3-00	3-04	3-09	3-13
4,6	2-50	2-55	2-59	3-04	3-08	3-13	3-18
4,7	2-54	2-58	3-03	3-08	3-12	3-17	3-22
4,8	2-58	3-02	3-07	3-12	3-17	3-21	3-26
4,9	3-01	3-06	3-11	3-16	3-21	3-26	3-31
5	3-05	3-10	3-15	3-20	3-25	3-30	3-35
5,1	3-09	3-14	3-19	3-24	3-29	3-34	3-39
5,2	3-13	3-18	3-23	3-28	3-33	3-38	3-43
5,3	3-16	3-21	3-27	3-32	3-37	3-43	3-48
5,4	3-20	3-25	3-31	3-36	3-41	3-47	3-52
5,5	3-24	3-29	3-35	3-40	3-45	3-51	3-56

**Ионный обмен.** Упрочнение ионным обменом основано на обработке изделий из стекла с достаточным содержанием оксида щелочного металла. При упрочнении в расплаве  $KNO_3$  (температура расплава 400-500 °С, время выдержки 1-6 ч) ионы  $Na^+$  радиусом 0,098 мм (в стекле) замещаются ионами  $K^+$  радиусом 0,133 мм (из расплава).

Основная реакция ионного обмена



При этом структура поверхностного слоя уплотняется на глубину 10-60 мкм за счет большого размера ионов калия. Появляются напряжения сжатия. Возрастают механическая прочность стекла в 2-4 и термостойкость в 1,5-2 раза.

Ионный обмен в расплаве применяют для упрочнения специальных технических изделий, деталей конструкций машин, работающих в условиях знакопеременных нагрузок, сопровождающихся повышенными температурами, особенно в агрессивных средах. Процесс используют для упрочнения стеклянных изделий, например тонкостенных стаканов, колб, пробирок и т. п. полых предметов.

**Поверхностные покрытия.** Для улучшения эксплуатационных свойств стеклянных изделий на их поверхность наносят тонкие покрытия. Они бывают неорганические, органические, кремнийорганические. Среди неорганических покрытий наиболее распространены оксидно-металлические покрытия, получаемые при гидролизе солей на горячем стекле (табл. 9). Эти покрытия повышают микротвердость и абразивостойкость поверхности.

Оксидно-металлические покрытия наносят обычно на горячие изделия ( $t = 600-700$  °С) непосредственно после формования или на отоженные подогретые. На машинах ВВС покрытия наносят на вытягиваемую ленту стекла в первой секции машины, при прокате – на некотором расстоянии от прокатывающих

## 9. Характеристика оксидно-металлических покрытий

Химический состав	Соль для синтеза	Растворитель	Концентрация растворителя, %	Цвет	Назначение
$\text{SnO}_2$ , $\text{TiO}_2$	$\text{SnCl}_4$ , $\text{TiCl}_4$	Безводные	100	Бесцветное	Защитопрочняющее
$\text{SnO}_2$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Вода, этиловый спирт	10-15	»	Токопроводящее
$\text{SnO}_2$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{NH}_4\text{F}$	Вода	50	»	Радиозащитное
$\text{SnO}_2$ , $\text{Sb}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{SbCl}_3$	Вода, этиловый спирт	50	Голубой, синий	Теплопоглощающее, теплоотражающее
$\text{SnO}_2$ , $\text{Bi}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Вода, соляная кислота	50	Зеленый	Декоративное остекление
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Вода, этиловый спирт	30-80	Желтый	Поглощающее ультрафиолетовые лучи, декоративное
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Sn}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Вода, этиловый спирт	30-80	Желтый, оранжевый	Декоративное остекление и поглощение ультрафиолетовых лучей
$\text{TiO}_2$	$\text{TiCl}_4$	Этиловый спирт	15-20	Бесцветное	Для одностороннего просмотра
$\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Этиловый спирт, вода	10-30	Голубой, синий	Солнцезащитное
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CrO}_3$	Соляная и уксусная кислота	20-30	Зеленый	Декоративное освещение

валиков. Стекланную тару защищают покрытием на горячем конвейере, а на половинки стеклоблоков покрытие наносят после извлечения их из пресс-формы.

*Органические покрытия* обычно наносят после отжига при температуре 150-200 °С чаще всего на стеклотару. Эти покрытия (эпоксидные смолы) обладают высокими гидрофобизирующими (ухудшающими смачивание) и протекторными (защитными) качествами, но неустойчивы к абразивному воздействию.

### Упрочнение химическими методами

Химическая обработка стекла основана на его разрушении плавиковой кислотой.

Виды обработки:

- *полирование* – применяется для обработки элементов алмазной резьбы преимущественно на изделиях из свинцового хрусталя [полировальный состав – смесь плавиковой HF и серной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кислот (система HF – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O – стекло)];
- *декоративное травление* – применяют с защитными покрытиями, по которым наносят рисунок;
- *светлое травление* – выполняют таким составом раствора, что в результате химических реакций образуются растворимые соли (рисунок прозрачный);
- *матовое травление* – характеризуется тем, что образуются нерастворимые соли и рисунок получается матовый.

**Полирование.** Наибольший объем химической обработки приходится на полирование (табл. 10, 11). Для этого вида обработки применяют плавиковую кислоту 40-70%-ной концентрации, плотностью 1110-1140 кг/м<sup>3</sup> и серную кислоту 92-96%-ной концентрации, плотностью 1840 кг/м<sup>3</sup>.

Процесс обработки бывает много- и одноцикловый. При многоцикловом полировании изделия во вращающейся кассете многократно погружают в рабочую смесь плавиковой и серной кислот ( $t = 50 \div 65^\circ\text{C}$ ). В зависимости от вида изделий и рисунка число циклов доходит до 40. Промывают изделия в воде ( $t = 50 \div 70^\circ\text{C}$ ) или лучше в серной кислоте ( $t = 60 \div 70^\circ\text{C}$ ). При одноцикловом полировании к изделиям, уложенным в кассету и помещенным в барабан, подводят полирующую смесь ( $t = 50 \div 60^\circ\text{C}$ ). Кассета вращается в смеси кислот до завершения цикла полирования. Промывают изделия в воде ( $t = 50 \div 60^\circ\text{C}$ ).

**Травление.** Для обработки используют жидкие травильные смеси и пасты (табл. 12). Перед нанесением травильного вещества поверхность изделия полностью или частично защищают покрытием (табл. 13).

Декоративные упрочняющие покрытия. *Оксидно-металлические покрытия* получают при обработке изделий (после формования) растворами солей разных металлов, а также возгонкой твердых солей, в результате чего на поверхности изделий образуется тонкая радужная пленка (иризация). Для получения иризирующего эффекта стекло должно иметь температуру, близкую к температуре размягчения. Реже применяют низкотемпературную иризацию (~220°C). Наибольшей способностью давать иризирующие пленки обладает SnCl<sub>2</sub>. Для получения различных оттенков к нему добавляют и другие соли (табл. 14).