

***HF*-СЕКЦИОНИРОВАНИЕ БЕСЦВЕТНЫХ ПРОЗРАЧНЫХ СТЕКОЛ ПРОМЫШЛЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Шарагов Василий, Азаренко Ольга, Лысенко Галина
(Государственный Университет им. А.Руссо, Республика Молдова)

Для анализа поверхностных слоев бесцветных прозрачных стекол промышленного назначения предлагается использовать метод *HF*-секционирования. Приводятся данные для скорости растворения поверхностных слоев промышленных стекол на глубину до 10 мкм. Анализируются графики скорости растворения стекла в зависимости от продолжительности одного травления. Рассматривается возможность выявления слоистой структуры в стеклах.

Введение

Промышленные стекла характеризуются неоднородной структурой. В литературе разработаны различные методы для определения показателя неоднородности стекла [1]. Однако все эти методы позволяют установить степень неоднородности стекла для всего объема образца. В то же время во многих случаях важно знать характер неоднородной структуры поверхностных слоев стекла. В работах [2-4] показано, что промышленные стекла в процессе формирования образуют слоистую структуру. Установить характер и параметры слоистой структуры неорганических стекол является задачей важной и сложной одновременно.

Цель проведенных экспериментов заключалась в анализе поверхностных слоев прозрачных бесцветных стекол разных составов и назначений с помощью метода *HF* – секционирования.

Необходимо отметить, что подобные исследования в литературе не описаны.

Методика эксперимента

Объектами исследований явились следующие промышленные стекла: листовое, тарное обесцвеченное, прозрачное бесцветное медицинское и прозрачное бесцветное светотехническое.

Химические составы листового и тарного стекол близки между собой, в то время как медицинское и светотехническое стекла имеют совершенно иные составы. Условия варки стекломассы и формования стеклоизделий разного назначения значительно отличаются друг от друга.

Химический состав листового стекла (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 образцов тарного стекла использовались банки и бутылки разного ассортимента. Банки вместимостью от 0,2 до 1,0 л вырабатывались на машинах секционного типа IS-8-2. Банки отбирались из секций № 1 и № 8, то есть из форм, расположенных как ближе всего к леру, так и на наибольшем расстоянии от него. Это объясняется тем, что банки, отформованные в этих секциях, при перемещении их к леру охлаждаются в наибольшей и наименьшей степени. Первоначально допускалось, что разная степень охлаждения свежеотформованных банок может повлиять на процесс формирования структуры стекла. Бутылки вместимостью 0,5 л вырабатывались на роторных машинах типа ВВ-12-2. Образцы для исследований вырезались из стенок стеклоизделий в виде пластинок.

На первой стадии исследований химический состав тарного стекла был следующим (массовые доли, %): 72,02 SiO_2 , 1,97 Al_2O_3 , 0,07 Fe_2O_3 , 7,07 CaO , 4,79 MgO , 13,68 Na_2O , 0,32 SO_3 . В последующих экспериментах компоненты SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO и Na_2O отличались от вышеприведенного состава не более, чем на $\pm 0,1$ %.

Прозрачное бесцветное стекло применяется для ручной выработки светотехнических рассеивателей и сортовых изделий. Химический состав светотехнического стекла (массовые доли, %): 71,52 SiO_2 ; 4,43 Al_2O_3 ; 0,03 Fe_2O_3 ; 6,75 CaO ; 0,15 MgO ; 16,67 Na_2O ; 0,25 K_2O ; 0,20 SO_3 . Образцы светотехнического стекла готовились следующим образом. Сначала из стекломассы отливались лепешки толщиной около 5 мм, которые затем отжигались. В экспериментах также применялись пластинки стекла, вырезанные из стенок рассеивателей.

Заданный химический состав прозрачного бесцветного медицинского стекла для производства ампул, взятый для эксперимента, следующий (массовые доли, %): 72,8 SiO_2 ; 4,5 Al_2O_3 ; 6,1 CaO ; 0,8 MgO ; 8,1 Na_2O ; 1,7 K_2O ; 6,0 B_2O_3 .

Метод HF-секционирования разработан в Будапештском университете им. Л. Этвеша [5-6] и уже нашел применение для анализа модельных стекол простых составов [5-9]. Сущность метода заключается в послойном растворении стекла в растворе HF. Определяя потери массы стекла за одно травле-

ние, можно рассчитать толщину растворенного слоя и скорость его растворения [10].

Нами установлено, что скорость растворения стекла зависит от многих факторов: состава и структуры стекла, однородности образцов, концентрации, объема и температуры раствора *HF*, гидродинамических условий и др. Методика секционного травления промышленных стекол описана в [10].

Во всех экспериментах одновременно травилось три образца общей площадью каждый примерно 10 см^2 . Продолжительность одного травления варьировалась в ходе эксперимента и составляла от 5 до 60 мин. Образцы травились в стационарном положении.

Максимальная относительная погрешность определения толщины растворенного слоя не превышала $\pm 5 \%$, а скорости травления $\pm 4 \%$.

В вытяжках после травления стекла на пламенном фотометре определялась концентрации Na^+ , K^+ и Ca^{2+} . Для описания эксперимента применялась общепринятая методика анализа.

Полученные результаты и их обсуждение

В данной работе при анализе поверхностных слоев стекла за одно травление растворялся слой толщиной от 0,1 до 1,0 мкм. Толщина растворенного слоя стекла регулировалась путем изменения только одного параметра, а именно: продолжительности травления. Все другие параметры (объем, концентрация и температура раствора, гидродинамические условия и др.) оставались при этом неизменными. При расчете толщины растворенного слоя и скорости его растворения делались следующие допущения: все поверхности образца растворяются с одинаковой скоростью, плотность образца во всем его объеме одинакова.

Графики скоростей растворения тарного и листового стекол при продолжительности одного травления 10 мин представлены на рис. 1.

Полученные данные свидетельствуют о следующем.

1. Графики скоростей растворения двух серий образцов, вырезанных из одной и той же банки, имеют нестабильный характер, хотя в целом зависимости подобные. Образцы стекла из бутылки имеют примерно такую же структуру поверхностных слоев. Более того, общий характер растворения пластинок листового стекла такой же, как и для трех серий образцов тарного стекла.

2. Средние скорости растворения листового стекла и образцов тарного стекла находятся на одном и том же уровне.

Многократное травление образцов тарных изделий (бутылок и банок), отобранных как в одно и то же время, так и в разные дни подтвердило нестабильный характер скорости растворения стекла. Такая закономерность наблюдалась при травлении промышленных стекол на глубину до 10 мкм. Следовательно, значительный разброс данных для скорости растворения поверх-

ностных слоев промышленных стекол можно объяснить только его неоднородной структурой.

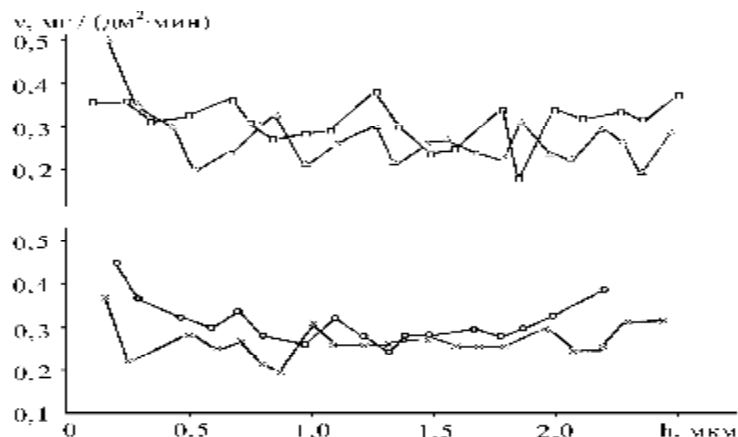


Рис.1. Скорость растворения поверхностных слоев тарного и листового стекла. Продолжительность одного травления 10 мин. *O* – листовое стекло; Δ – банка (секция 5); *P* – банка (секция 5); *X* – бутылка.

В последующих экспериментах длительность одного травления была увеличена до 20 мин. Некоторые данные о скорости растворения промышленных стекол на глубину до 2,5 мкм представлены на рис. 2.

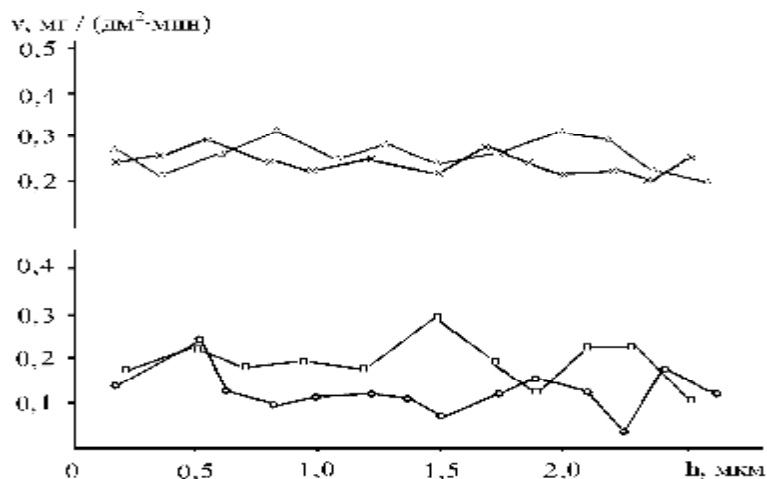


Рис.2. Скорость растворения поверхностных слоев тарного стекла. Продолжительность одного травления 20 мин. *X* – бутылка (форма 19); Δ – бутылка (форма 19); *P* – листовое стекло; *O* – бутылка (форма 28).

Сопоставление результатов, приведенных на рис. 1 и рис. 2, наглядно демонстрирует, что с увеличением продолжительности одного травления в два раза толщина растворенного слоя также возросла примерно в два раза.

Однако разброс данных для скорости растворения стекла при длительности одного травления 20 минут существенно уменьшается.

Рис. 2 также показывает, что разброс результатов между сериями образцов из одной и той же бутылки (форма 19) меньше, чем между образцами тарного и листового стекла. Травление образцов всех серий на глубину до 10 мкм не изменило закономерности изменения скоростей растворения стекол. Отсюда следует, что структура исследованных стекол имеет примерно один и тот же характер в слое толщиной 10 мкм. По данным разброса скорости растворения образцов можно ориентировочно оценить степень неоднородности промышленных стекол разного назначения.

При дальнейшем увеличении времени одного травления до 60 минут графики скоростей растворения всех видов стекол (разных по составу и назначению) сглаживаются и принимают вид, приближенный к прямым линиям, о чем свидетельствуют данные рис. 3.

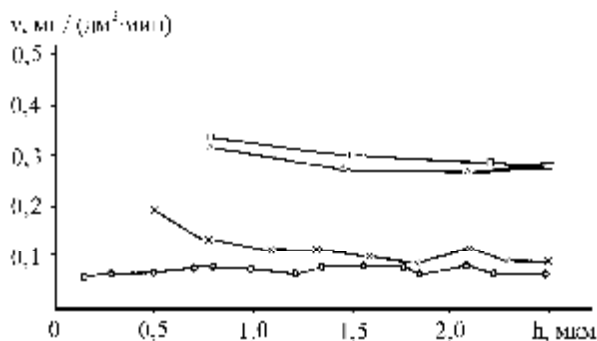


Рис.3. Скорость растворения поверхностных слоев промышленных стекол. Продолжительность одного травления 60 мин. X – светотехническое стекло; Δ – листовое стекло; П – тарное стекло; O – медицинское стекло.

Полученные данные позволяют утверждать, что листовое и тарное стекло имеют близкие средние скорости растворения. Следовательно, химические составы указанных стекол являются более важным фактором, чем различия при условиях варки стекломассы и способах формования стеклоизделий.

Скорости растворения медицинского и светотехнического стекол примерно в 3-4 раза меньше скоростей растворения листового и тарного стекол. Высокая химическая стойкость медицинского стекла обеспечивается наличием в его составе B_2O_3 , повышенным содержанием Al_2O_3 и пониженным содержанием щелочных оксидов. Менее очевидным является влияние химического состава на скорость растворения светотехнического стекла.

Форму графиков на рис. 1 - рис. 3 можно объяснить слоистой структурой промышленных стекол. Толщина отдельных слоев ориентировочно изменяется от долей мкм до нескольких мкм. Полученные результаты хорошо согласуются с работами [2-4], в которых доказано наличие в промышленных стеклах слоистой структуры. Наиболее оптимальным временем травления яв-

ляется 20 мин. В этом случае можно более точно оценить толщину отдельных слоев стекла (см. рис. 2).

Рис. 1 и рис. 2 также демонстрируют, что структура поверхностных слоев банок и бутылок примерно одна и та же, несмотря на различия в способах формирования стеклоизделий.

Эксперименты показали, что разная степень охлаждения свежесформованных банок (на стадии транспортирования их на отжиг) практически не влияет на процесс формирования структуры поверхностных слоев тарного стекла.

Анализ вытяжек после травления показал, что корреляция между скоростью растворения поверхностных слоев стекла и концентрацией в них щелочных катионов отсутствует.

Заключение

В данном исследовании впервые выполнен послойный анализ бесцветных прозрачных стекол промышленного назначения на глубину до 10 мкм.

Получены графики для скоростей растворения разных видов стекол (листового, тарного обесцвеченного, светотехнического прозрачного бесцветного и медицинского прозрачного бесцветного) с учетом зависимости от разной продолжительности одного травления (от 10 до 60 мин).

Было установлено, что значение скорости растворения поверхностных слоев промышленных стекол зависит от толщины слоя, растворенного за одно травление. С увеличением толщины растворенного слоя за одно травление графики скоростей растворения всех стекол сглаживаются.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии в промышленных стеклах слоистой структуры. Данные по HF-секционированию позволяют ориентировочно оценить характер и толщину отдельных слоев стекла.

Список литературы

1. Шелюбский, В. И., *Контроль однородности и постоянства состава стекла*, Москва, Стройиздат, 1990, 197 стр.
2. Короткова, В. Н., Смирнов, Е. И., *О слоистости листового стекла, вырабатываемого различными способами* // *Стекло и керамика*, 1978, №4, стр. 9-11.
3. Смирнов, Е. И., Короткова, В. Н., *Метод определения однородности листового стекла по его слоистости* // *Стекло и керамика*, 1974, №11, стр. 6-7.
4. Ящишин, И. Н., Вахула, Я. И., Скрипец, М. М., Горбай, З. В., *Исследование однородности и слоистой структуры листового стекла* // *Стекло и керамика*, 1978, №4, стр. 6-7.

5. Csakvari, B., Boksay, Z., Bouquet, G., *Investigation of surface layers on electrode Glasses for pH measurement* // Anal. Chim. Acta, 1971, V.56, p. 279-284.
6. Чаквари, Б., Бокшай, З., Букэ, Г., Ивановская, И., *Структура поверхностных слоев стекла Мак-Иннеса и Дола при его взаимодействии с растворами* // Стеклообразное состояние. Труды V Всесоюз. совещ., Ленинград, Наука, 1971, стр. 310-313.
7. Белюстин. А. А.. *Современные представления о строении поверхностных слоев щелочно-силикатных стекол, взаимодействующих с растворами* // *Физика и химия силикатов* / Сб. науч. работ., Ленинград, Наука, 1987, стр. 223-242.
8. Шольце, Х., *Изучение поверхностных слоев выщелоченных натриевокальцевосиликатных стекол методами секционирования и ИК - спектроскопии* // Физика и химия стекла, 1975, Т.1, №6, стр. 567-571.
9. Белюстин, А. А., *Концентрационное распределение ионов в поверхностных слоях щелочно-силикатных стекол, обработанных щелочными растворами* // Физика и химия стекла, 1985, Т.11, №3, стр. 257-277.
10. Шарагов, В. А., Азаренко, О. В., Цуркан, Д. Б., Павлова, С. В., *Методика выявления слоистой структуры в поверхностных слоях листового стекла* // *Analele Ştiinţifice ale Universităţii de Stat „Alec Russo” din Bălţi (serie nouă)*, а. Matematică, Fizică, Tehnică, Bălţi, 2001, Т. XIX, p. 119-123.

THE SECTION ETCHING BY SOLUTION HF OF THE TRANSPARENT COLOURLESS GLASSES OF INDUSTRIAL PURPOSE

Vasilii Sharagov, Olga Azarenko, Galina Lisenko
(State University „Alec Russo”, Republic of Moldova)

The method of the section etching by solution HF is proposed to be used for the analysis of the surface layers of the transparent colourless glasses of industrial purpose. The data for the dissolving rate of the industrial glasses surface layers at the depth of not more than 10 μm are given here. The graphs of the dissolving rate of glasses in dependence to the duration of one etching are analyzed. The possibility of the revealing of the stratified structure in the industrial glasses of different purpose is discussed.

Prezentat la redacție la 10 februarie 2006