

УДК 666.1.053:666.17

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СТЕКЛЯННОЙ ТАРЫ ПО ДАННЫМ МЕТОДА HF-СЕКЦИОНИРОВАНИЯ

Шарагов В. А., Азаренко О. В.

Для анализа поверхностных слоев тарного стекла предлагается использовать метод секционного травления раствором HF. Приводятся данные для скорости растворения поверхностных слоев тарного стекла на глубину до 10 мкм. Анализируются графики скорости растворения стекла в зависимости от гидродинамических условий. Обсуждается возможность выявления слоистой структуры в тарном стекле.

Pentru analiza straturilor superficiale ale sticlei de ambalaj se propune utilizarea metodei secționare cu soluție HF. Sunt prezentate datele pentru viteza dizolvării straturilor superficiale ale sticlei de ambalaj la adâncimea de până la 10 μm . Se analizează diagramele vitezei dizolvării sticlei în dependență de condițiile hidrodinamice. Se discută posibilitatea depistării structurii stratificate a sticlei de ambalaj.

The method of the section etching by solution HF is proposed to be used for the analysis of the surface layers of the container glass. The data for the dissolving rate of the container glass 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 hydrodynamics conditions are analyzed. The possibility of the revealing of the stratified structure in the container glass is discussed.

Введение

В последние годы повышенное внимание уделяется изучению состава и структуры поверхностных слоев промышленных стекол. Для исследования поверхностных слоев стекла толщиной от 1 нм до 1 мкм разработаны различные методы физико-химического анализа [1-7]. Многие из этих методов успешно применяются для исследования поверхности стеклянной тары [1, 3, 6, 8]. Однако эти методы мало приемлемы для исследования слоев стекла толщиной от одного до нескольких десятков мкм. По этой причине в литературе отсутствуют данные о структуре поверхностных слоев тарных изделий толщиной до 10 мкм и более. Решение этой проблемы позволит определить характер и параметры слоистой структуры тарного стекла.

Цель проведенных экспериментов заключалась в проведении анализов поверхностных слоев тарных стеклоизделий с помощью метода HF-секционирования.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовались банки и бутылки из обесцвеченного стекла. 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 секций, расположенных ближе всего к леру и на наибольшем расстоянии от него. Мотивируется это тем, что банки, отформованные в этих секциях, при перемещении их к леру охлаждаются в наибольшей и наименьшей мере. При планировании экспериментов предполагалось выяснить влияние разной степени охлаждения свежееотформованных банок на процесс формирования структуры стекла. Бутылки вместимостью 0,5 л вырабатывались на роторных машинах типа ВВ-12-2. Образцы в виде пластинок вырезались из стенок стеклоизделий.

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 $\pm 0,1\%$.

В наших исследованиях основным анализом являлся метод послойного травливания поверхностных слоев стекла растворами HF разной концентрации. Метод HF-секционирования разработан в Будапештском университете [9, 10] и нашел применение для анализа стекол простых составов [10-13]. Известно, что скорость растворения стекла зависит от многих факторов: состава и структуры стекла,

концентрации, объема и температуры раствора HF, гидродинамических условий и др. Методика секционного травления стекла разрабатывалась с учетом следующих требований.

1. Толщина отдельного анализируемого слоя стекла за одно травление должна варьироваться в широком интервале значений - от сотых долей мкм до нескольких мкм.
2. Объем раствора HF и количество растворенных в нем компонентов стекла должны обеспечивать концентрацию, которая приемлема для анализа на пламенном фотометре.
3. Масса растворенного стекла за одно травление должна точно устанавливаться с помощью микроаналитических весов.
4. Продолжительность одного травления не должна быть малой (резко возрастает погрешность эксперимента), но и не должна быть большой (увеличивается время опытов).
5. При травлении все поверхности образца должны растворяться с одинаковой скоростью.
6. Для исключения случайных промахов необходимо одновременно травить не менее трех образцов стекла.
7. Температура раствора HF должна быть несколько выше комнатной.
8. Методика анализа должна быть простой и доступной для использования в заводских условиях.

Одновременно травилось три образца размерами примерно 3x3 см. Продолжительность одного травления варьировалась в ходе эксперимента и составляла от 5 до 60 мин. Техника травления подробно описана в [14]. Образцы травились в стационарном положении или вращались в растворе.

После окончания травления образцы вынимались из кассеты и промывались дистиллированной водой, сушились, охлаждались и взвешивались на микроаналитических весах.

Взвешивая образцы до и после травления, определялись потери массы стекла, растворенного в HF. Толщина растворенного слоя рассчитывалась по формуле:

$$h = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho} \cdot 10^4, \quad (1)$$

где h – толщина стравленного слоя стекла, мкм;

Δm – потери массы стекла, г;

S – площадь поверхности травления стекла, см²;

ρ – плотность стекла, г/см³.

Скорость растворения стекла устанавливалась по формуле:

$$v_{HF} = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} \cdot 100, \quad (2)$$

где v_{HF} – скорость растворения стекла, мг/[дм² (поверхности стекла)·мин];

τ – продолжительность травления, мин.

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 Ca²⁺. Методика анализа общепринятая.

Полученные результаты и их обсуждение

При исследовании поверхностных слоев тарного стекла за одно травление растворялся слой толщиной от 0,1 до 1,0 мкм. Толщина растворенного слоя стекла регулировалась путем изменения продолжительности травления (объем, концентрация и температура раствора при этом оставались неизменными). Кроме того, толщина

растворенного слоя существенно зависит от положения образцов в растворе: при вращении стекло растворяется значительно быстрее, чем в стационарном положении [14].

Характер скорости растворения тарных изделий при растворении за одно травление слоя стекла толщиной примерно 0,1 мкм представлен на рис. 1.

Приведенные данные свидетельствуют о следующем.

1. Графики скоростей растворения тарных изделий между собой существенно отличаются, причем различие наблюдается как между скоростями растворения банки и бутылки, отобранных в один и тот же день, так и между скоростями растворения банок, выработанных в разные дни.

2. Средние скорости растворения образцов тарного стекла имеют нестабильный характер при растворении образцов на глубину до 10 мкм и более.

Многократное травление образцов тарных изделий, отобранных как в одно и то же время, так и в разные дни, подтвердило нестабильный характер скорости растворения стекла. Для выяснения природы такого явления были предприняты дополнительные меры, направленные на исключение ошибки в методике эксперимента. С этой целью **во всех экспериментах** наряду с образцами, которые травилась раствором HF, параллельно проводился холостой опыт с контрольным образцом. Суть такого дополнительного контроля состоит в следующем. Образцы стекла после окончания травления быстро вынимались из стакана с раствором HF и промывались дистиллированной водой. С этого момента одновременно проводились аналогичные манипуляции и с контрольным образцом, т. е. также проводилась промывка его водой. Далее образцы (опытные и контрольный) протирались фланелевой тканью, сушились, охлаждались и взвешивались. Во всех опытах масса контрольного образца оставалась неизменной. Следовательно, нестабильность скорости растворения стекла не может быть связана с просчетами в методике травления образцов. Следует также учитывать и то, что главные факторы, от которых зависит скорость растворения листового стекла (концентрация раствора HF, его объем и температура, длительность травления, чистота дистиллированной воды, положение образцов в растворе), во время травления одной и той же серии образцов остаются неизменными. Следовательно, значительный разброс данных для скорости растворения поверхностных слоев тарного стекла можно объяснить только его неоднородной структурой.

В последующих экспериментах время одного травления было увеличено и составляло 30 мин. Стойкость поверхностных слоев тарного стекла к действию раствора HF по такой методике представлена на рис. 2.

Результаты, показанные на рис. 2, наглядно демонстрируют, что с увеличением продолжительности одного травления в три раза, толщина растворенного слоя возросла также примерно в три раза. Однако разброс данных для скорости растворения тарных изделий при этом существенно уменьшился.

При дальнейшем увеличении времени одного травления до 60 мин графики скоростей растворения тарных изделий сглаживаются и принимают вид близкий к прямым линиям, о чем свидетельствуют данные рис. 3.

Форму графиков рис. 1 - рис. 3 можно объяснить слоистой структурой тарного стекла. Толщина отдельных слоев ориентировочно изменяется от долей мкм до нескольких мкм. Полученные результаты хорошо согласуются с работами [15-19], в которых доказано наличие в промышленных стеклах слоистой структуры. Наиболее оптимальным временем травления является 30 мин. В этом случае можно более точно оценить толщину отдельных слоев (см. рис. 2).

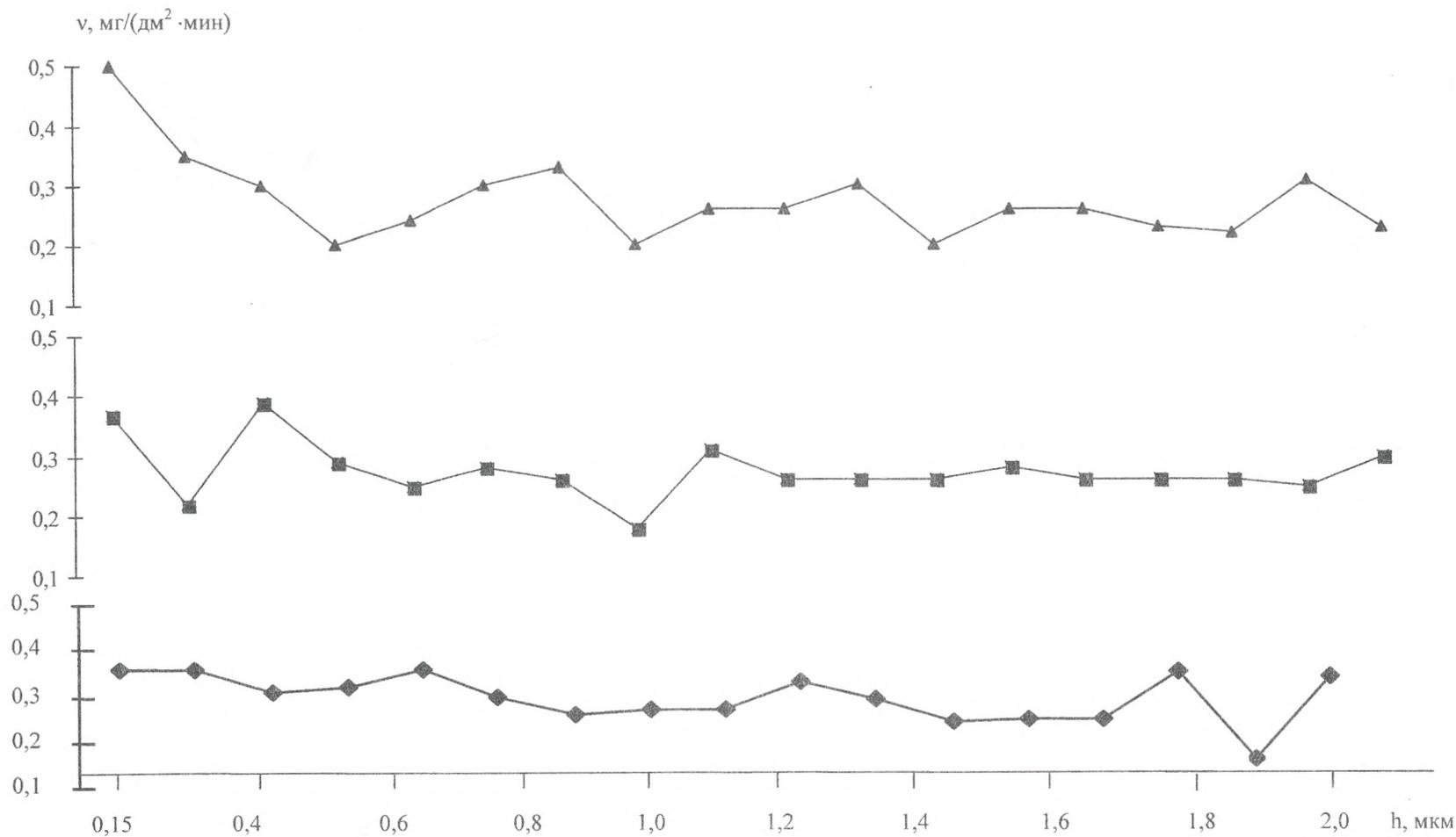


Рис. 1. Скорость растворения тарного обесцвеченного стекла

Длительность одного травления 10 минут

▲ Банка от 29 ноября 2001 ■ Бутылка от 29 ноября 2001 ◆ Банка от 21 декабря 2001

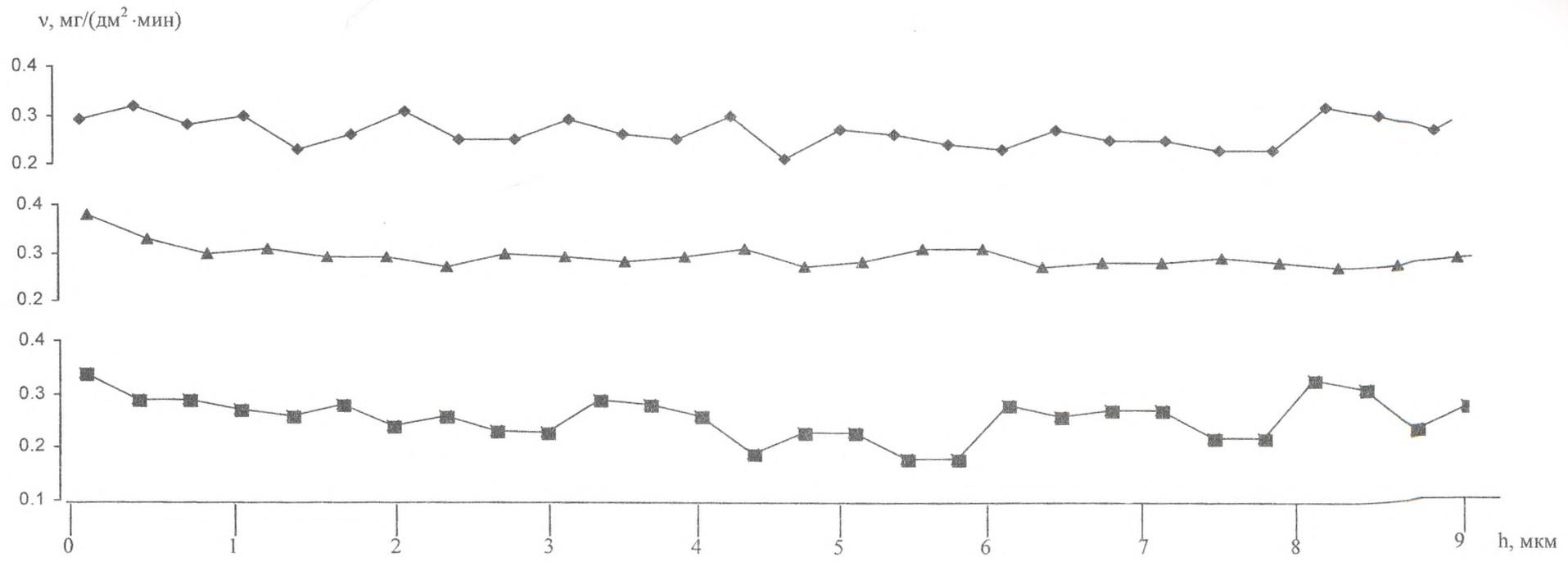


Рис. 2. Скорость растворения тарного обесцвеченного стекла
Время одного травления 30 минут.

▲ Банка от 11 октября 2002 (форма 35) ■ Банка от 3 января 2002 ◆ Банка от 11 октября 2002 (форма 29)

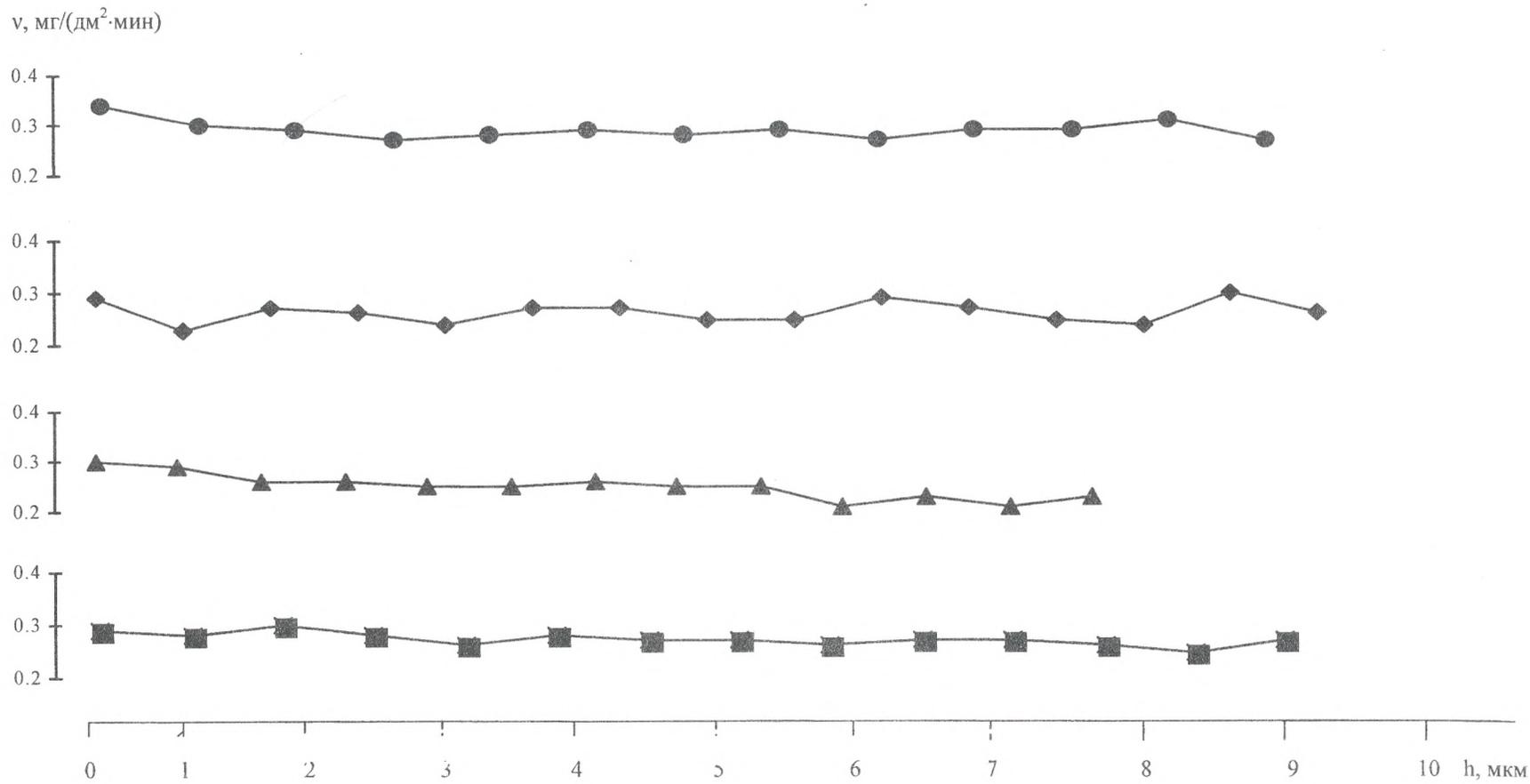


Рис. 3. Скорость растворения тарного обесцвеченного стекла

Длительность одного травления 60 мин

- Бутылка от 29 ноября 2001 года
- ◆ Банка от 29 ноября 2001
- ▲ Банка от 29 ноября 2001
- Банка от 3 января 2002

Рис. 2 также демонстрирует, что структура поверхностных слоев банок и бутылок примерно одна и та же, несмотря на различие в способах формования стеклоизделий.

Попытка выявить возможную связь между скоростью растворения поверхностных слоев стекла и концентрацией в них щелочных катионов не увенчалась успехом. Пример результатов одного из экспериментов представлен на рис. 4.

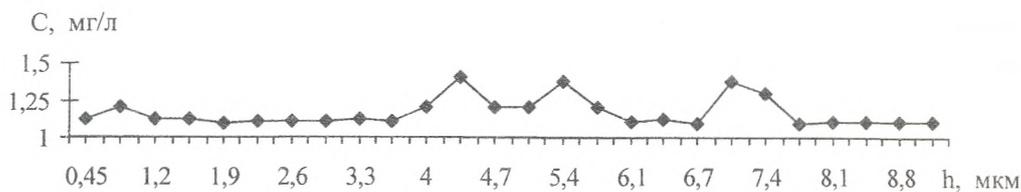


Рис. 4. Концентрация Na^+ в поверхностных слоях банки от 3 января 2002

Время травления 30 мин.

Сопоставление данных рис. 2 и рис. 4 показывает отсутствие корреляции между скоростью растворения тарного стекла и содержанием в нем Na^+ .

Эксперименты показали, что разная степень охлаждения свежееотформованных банок (на стадии транспортирования их на отжиг) не отражается на процессе формирования структуры поверхностных слоев стекла.

Заключение

Разработана методика HF-секционирования тарного стекла, с помощью которой за одно травление можно варьировать толщину растворенного слоя от сотых долей мкм до нескольких десятков мкм.

Значение скорости растворения поверхностных слоев тарного стекла и форма ее графиков в значительной степени зависят от толщины слоя, растворенного за одно травление. С увеличением толщины растворенного слоя за одно травление графики скорости растворения тарного стекла сглаживаются. Данные по HF-секционированию позволяют ориентировочно оценить толщину отдельных слоев в тарном стекле.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии в тарном стекле слоистой структуры.

Список литературы

1. Rupertus V., Bange K. Sophisticated techniques for studying glass surfaces // XIX International Congress on Glass. Extended Abstracts.- Edinburgh, 2001.- V. 1.- P. 2-11.
2. Mazzoldi P. Discovery of glass surface through analytical techniques // Proc. of the XVI International Congress on Glass.- Madrid, 1992.-V.1.- P. 197-217.
3. Verita M., Geotti-Bianchini F., Hreglich S. a. a. EPMA, RBS and SIMS analyses of tin profiles in commercial float glasses // Proc. of the XVI International Congress on Glass.- Madrid, 1992.- V. 6.- P. 415-420.
4. Белюстин А. А. Современные представления о строении поверхностных слоев щелочно-силикатных стекол, взаимодействующих с растворами // Физика и химия силикатов / Сб. науч. работ. – Л., 1987. – С. 223-242.
5. Милованов А. П., Моисеев В. В., Портнягин В. И. Современные методы анализа поверхности при изучении стекла // Физика и химия стекла. – 1985. – Т. 11, №1. – С. 3-23.
6. Hench L. L., Clark D. E. Physical chemistry of glass surfaces // J. Non-cryst. Solids. – 1978.-V. 28, N 1. – P. 83-105.
7. Zarzycki J. La surfase de verres // Verres refract. – 1981. - V. 35, N 1. - P. 27-30.

8. Verita M., Geotti-Bianchini F., De Riu L. Surface analysis of internally treated dealkalized containers // Fundamentals of Glass Science and Technology. – Würzburg, 1997. - P. 174-181.
9. 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.
10. 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. – Л., 1971. – С. 310-313.
11. Шольце Х. Изучение поверхностных слоев выщелоченных натриево-кальцевосиликатных стекол методами секционирования и ИК - спектроскопии // Физика и химия стекла. – 1975. – Т. I, № 6. – С. 567-571.
12. Ивановская И. С., Белюстин А. А., Шульц М. М., Воробьева Т. П. Распределение натрия в поверхностных слоях натриевосиликатных стекол в результате взаимодействия их с водными растворами // Физ. и химия стекла. - 1975.- Т. 1, № 2. - С. 156-161.
13. Белюстин А. А. Концентрационное распределение ионов в поверхностных слоях щелочно-силикатных стекол, обработанных щелочными растворами // Физика и химия стекла. – 1985. – Т. 7, № 3. – С. 257-277.
14. Шарагов В. А., Азаренко О. В., Цуркан Д. Б., Павлова С. В. Методика выявления слоистой структуры в поверхностных слоях листового стекла // Analele Științifice ale Universității de Stat „Alec Russo” din Bălți (serie nouă). a. Matematică, Fizică, Tehnică.- Bălți, 2001.- Т. XIX. - P. 119-123.
15. Блохин С. Н., Панкова Н. А. Механизм образования полосности листового стекла // Стекло и керамика. – 1978. - № 4. – С. 8-9.
16. Короткова В. Н., Смирнов Е. И. О слоистости листового стекла, вырабатываемого различными способами // Стекло и керамика. – 1978. – № 4. – С. 9-11.
17. Смирнов Е. И., Короткова В. Н. Метод определения однородности листового стекла по его слоистости // Стекло и керамика. – 1974. – № 11. – С. 6-7.
18. Шевченко В. В. Влияние технологических режимов производства на качество поверхности листового стекла // Стекло и керамика. – 1993. – № 11-12.– С. 2-3
19. Яцишин И. Н., Вахула Я. И., Скрипец М. М., Горбай З. В. Исследование однородности и слоистой структуры листового стекла // Стекло и керамика. – 1978. – № 4. – С. 6-7.

Представлена 16.04.2004