

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ОДНОГО ТРАВЛЕНИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СКОРОСТИ *HF*-СЕКЦИОНИРОВАНИЯ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА

Шарагов В.А., др. хаб., конф. унив., USARB, Дука Г.Г., академик, президент АНМ, Райфура С.В., докторанд

The method of the section etching by *HF* solution is proposed for the analysis of the surface layers of the flat glass. We managed to work out the method of flat glass surface layers dissolution, with the thickness - from 10 nm to 10 μm and more. The graphs of the dissolution rate of industrial glass depending on different duration of one etching are analyzed. The experiments showed that the rate of dissolution of all the samples in *HF* solution is not stable. The article discusses the possibility to reveal the stratified structure in the flat glass with help of section etching by *HF* solution method.

Key words: flat glass, etching by *HF* solution method, surface layer, dissolution rate, duration, stratified structure.

ВВЕДЕНИЕ

В стекольной промышленности главной проблемой является создание стекол, составы и структура которых обеспечивают требуемые физико-химические свойства изделий. Данная проблема усугубляется сложностью контроля состава и структуры поверхностных слоев промышленных стекол. Разработано несколько десятков методов физико-химического анализа поверхностных слоев стекла толщиной от 1 нм до 1 мкм [1-2]. Исследование более толстых слоев стекла (толщиной от одного до нескольких десятков мкм) сопряжено с целым рядом методических и технических проблем. По этой причине в литературе мало данных о структуре поверхностных слоев промышленных стекол толщиной до 10 мкм и более. Решение этой задачи позволит определить характер и параметры неоднородной структуры промышленных стеклоизделий.

Цель проведенных экспериментов заключалась в определении влияния продолжительности одного травления на стабильность скорости секционирования листового стекла раствором *HF*.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследований применялись образцы листового стекла безлодочного вертикального вытягивания 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 .

Метод *HF*-секционирования впервые применили в Будапештском университете имени Л. Этвеша для анализа стекол простых составов [3-4]. С помощью метода секционного травления раствором *HF* фундаментальные исследования по изучению природы взаимодействия модельных стекол простых составов (двух- и трехкомпонентных) с водой и разными растворами провели ученые Ленинградского государственного университета [5-6].

Нами разработана методика *HF*-секционирования промышленных стекол разных составов и назначений. Сущность метода заключается в послойном растворении стекла в растворе *HF* и последующем анализе образовавшихся экстрактов.

Методика эксперимента следующая. Пластинки листового стекла промывали дистиллированной водой и спиртом, сушили и взвешивали на электронных аналитических весах.

Травление стекла выполняли в пластмассовом стакане, в который наливали 1 л раствора *HF*. Массовая доля *HF* в растворе составляла 0,1%. Стакан с раствором вставляли в ультратермостат и выдерживали до тех пор, пока раствор не нагреется до

температуры $(30 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$. После этого три образца помещали в раствор и выдерживали заданное время.

После окончания травления образцы вынимали из раствора и промывали дистиллированной водой, сушили, охлаждали до комнатной температуры и вновь взвешивали.

В наших экспериментах образцы в растворе HF находились в стационарном положении или вращались. Толщина растворенного слоя рассчитывалась по формуле:

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

(1)

где h – толщина стравленного слоя стекла, мкм;

Δm – потери массы стекла, г;

S – площадь поверхности травления стекла, см^2 ;

ρ – плотность стекла, г/см^3 .

Скорость растворения стекла определялась с помощью выражения:

$$v = \frac{\Delta m \cdot 100}{S \cdot \tau},$$

(2)

где v – скорость растворения стекла, $\text{мг}/[\text{дм}^2 (\text{поверхности стекла}) \cdot \text{мин}]$;

τ – продолжительность одного травления, мин.

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

На основе полученных данных строится график зависимости скорости растворения стекла от толщины стравленного слоя.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами установлено, что скорость растворения листового стекла зависит от многих факторов: состава и структуры стекла, концентрации, объема и температуры раствора HF , гидродинамических условий, однородности образцов и др. Во всех наших исследованиях температура раствора HF , а также его объем и концентрация оставались неизменными. Продолжительность одного травления варьировалась в ходе эксперимента и составляла от 2,5 до 60 мин.

На рис. 1 представлены графики скорости травления двух серий образцов листового стекла от толщины растворенного слоя при продолжительности одного травления 10 мин.

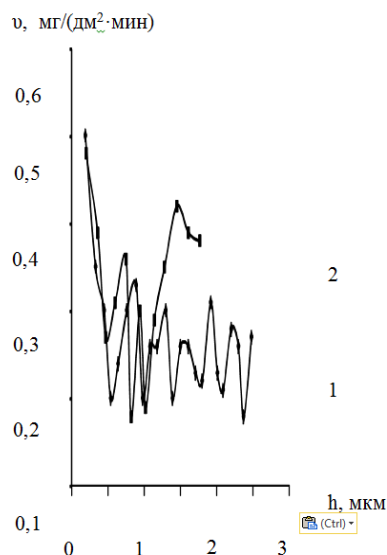


Рис. 1. Зависимость скорости HF -секционирования листового стекла от толщины слоя, растворенного за одно травление

Продолжительность одного травления – 10 мин.

Образцы во время травления находились в стационарном положении.

Данные рис. 1 свидетельствуют о том, что за одно травление растворяется слой стекла толщиной примерно 0,1 мкм. Обращает на себя внимание неустойчивость скорости растворения стекла. *Во-первых*, значение скорости не воспроизводится. *Во-вторых*, наибольшее значение скорости растворения

стекла отличается от наименьшего значения примерно в три раза. Среднее значение скоростей растворения обеих серий листового стекла составляет примерно 0,25-0,30 мг/(дм²·мин). Приповерхностные слои образцов этих серий стекол толщиной около 0,1 мкм имеют в 1,5-2 раза более высокие значения скоростей растворения по сравнению со скоростями растворения основной массы образцов. Это объясняется особенностями формирования структуры приповерхностного слоев стекол, а также наличием дефектов на их поверхности.

Многочисленное травление образцов стекол, отобранных, как в одно и то же время, так и в разные дни, подтвердило нестабильный характер скорости растворения листового стекла. Такая закономерность наблюдалась при травлении промышленных стекол на глубину до 10 мкм и более. Следовательно, значительный разброс данных для скорости растворения поверхностных слоев промышленных стекол можно объяснить только их неоднородной структурой.

Характер изменения скорости растворения стекла от толщины растворенного слоя при увеличении продолжительности одного травления до 20 мин представлен на рис. 2.

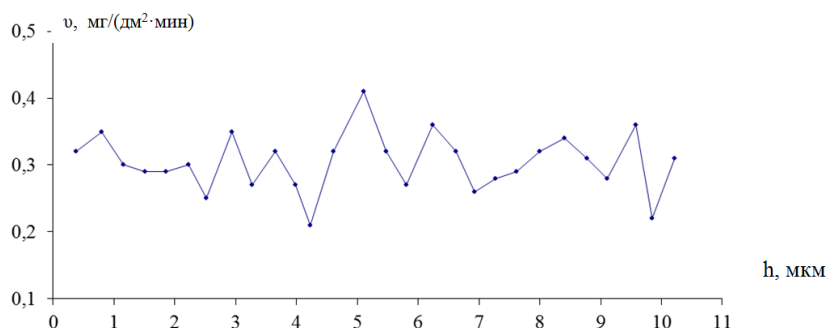


Рис. 2. Зависимость скорости HF-секционирования листового стекла от толщины слоя, растворенного за одно травление

Продолжительность одного травления – 20 мин.

Образцы во время травления находились в стационарном положении.

График на рис. 2 существенно отличается от графиков на рис. 1. Толщина растворенного слоя стекла за одно травление возросла примерно до 0,2 мкм. С увеличением продолжительности одного травления от 10 мин до 20 мин разброс результатов уменьшился. В частности, наибольшее значение скорости растворения стекла отличается от наименьшего значения примерно в 2 раза, в то время как в предыдущем эксперименте наибольшее значение скорости растворения стекла отличалось от наименьшего значения в три раза.

Таким образом, увеличение продолжительности одного травления в два раза привело к растворению слоя стекла толщиной большей в среднем в два раза.

В целом, график на рис. 2 имеет более сглаженную форму по сравнению с графиками на рис. 1. Среднее значение скорости растворения листового стекла при продолжительности одного травления 20 мин составляет примерно 0,26-0,28 мг/(дм²·мин) и не выходит за пределы средних значений скоростей растворения двух серий стекол при продолжительности одного травления 10 мин.

Последующее увеличение продолжительности одного травления до 30 мин способствовало уменьшению значения скорости растворения стекла, о чем свидетельствуют результаты, представленные на рис. 3.

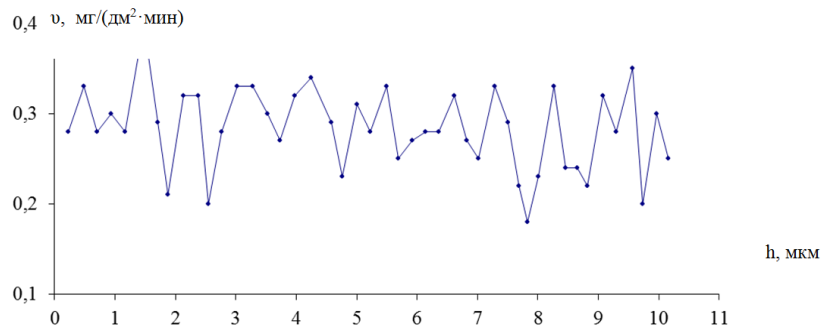


Рис. 3. Зависимость скорости HF-секционирования листового стекла от толщины слоя, растворенного за одно травление

Продолжительность одного травления – 30 мин.

Образцы во время травления находились в стационарном положении.

Данные графика на рис. 3 показывают, что толщина растворенного слоя стекла за одно травление возросла примерно до 0,3 мкм. Среднее значение скорости растворения листового стекла при продолжительности одного травления 30 мин составляет примерно 0,30 мг/(дм² мин) и не выходит за пределы средних значений скоростей растворения образцов стекол при продолжительности одного травления 10 и 20 мин.

Характер изменения скорости HF-секционирования стекла от толщины растворенного слоя при увеличении продолжительности одного травления до 60 мин представлен на рис. 4.

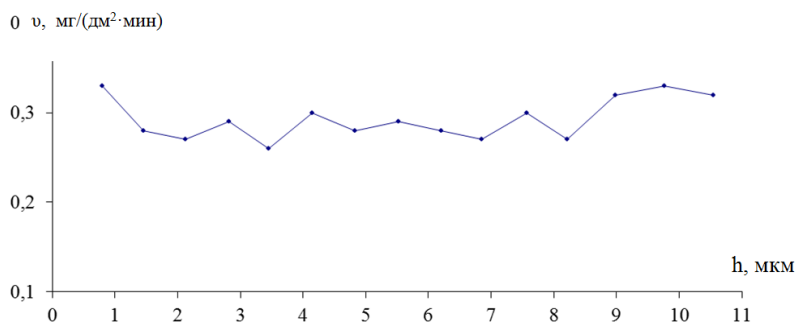


Рис. 4. Зависимость скорости HF-секционирования листового стекла от толщины слоя, растворенного за одно травление

Продолжительность одного травления – 60 мин.

Образцы во время травления находились в стационарном положении.

Сопоставление графиков рис. 3 и рис. 4 наглядно демонстрирует, что при увеличении времени одного травления до 60 минут график существенно сглаживается и принимает форму, приближенную к прямой линии, при этом разброс данных для скорости растворения поверхностных слоев стекла становится значительно меньшим. Толщина растворенного слоя стекла за одно травление составляет примерно 0,6-0,7 мкм. Следовательно, при увеличении продолжительности одного травления прямо пропорционально возрастает толщина растворенного слоя стекла.

Среднее значение скорости растворения листового стекла при продолжительности одного травления 60 мин составляет примерно 0,30 мг/(дм² мин) и находится на таком уровне, как и при продолжительности одного травления 30 мин.

Форму графиков на рис. 1 - рис. 4 можно объяснить слоистой структурой промышленных стекол. Толщина отдельных слоев ориентировочно изменяется от долей мкм до нескольких мкм. Полученные результаты хорошо согласуются с работами [7-9], в которых при помощи других методов доказано наличие в промышленных стеклах слоистой структуры. Оптимальная продолжительность одного травления для темно-зеленого бутылочного стекла составляет от 20 до 30 мин. В этом случае можно более точно оценить характер и толщину отдельных слоев стекла (рис. 2 и рис. 3).

ВЫВОДЫ:

Получены графики для скорости растворения листового стекла в зависимости от разной продолжительности одного травления (от 2,5 до 60 мин).

Среднее значение скорости растворения поверхностных слоев листового стекла не зависит от толщины слоя, растворенного за одно травление. С увеличением толщины растворенного слоя за одно травление разброс значений скорости растворения листового стекла уменьшается и графики сглаживаются.

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

БИБЛИОГРАФИЯ:

1. Rupertus, V.; Bange, K. Sophisticated techniques for studying glass surface. XIX-th International Congress on Glass. Extended Abstracts. Edinburgh, 2001. Vol. 1, p. 2-11.
2. Mazzoldi, P. Discovery of glass surface through analytical techniques. Proc. of the XVI International Congress on Glass. Madrid, 1992, Vol. 1, p. 197-217.
3. Csakvari, B.; Voksay, Z.; Bouquet, G. Investigation of surface layers on electrode Glasses for pH measurement. Anal. Chim. Acta, 1971, vol. 56, p. 279-284.
4. Чаквари, Б.; Бокшаи, З.; Букэ Г.; Ивановская, И. Структура поверхностных слоев стекла Мак-Иннеса и Дола при его взаимодействии с растворами. Стеклообразное состояние. Труды V Всесоюзного совещания. Ленинград: Наука. Ленинградское отделение, 1971, с. 310-313.
5. Белюстин, А.А. Современные представления о строении поверхностных слоев щелочно-силикатных стекол, взаимодействующих с растворами. В: Физика и химия силикатов. Сборник научных работ. Ленинград: Наука. Ленинградское отделение, 1987, с. 223-242.
6. Белюстин, А.А. Концентрационное распределение ионов в поверхностных слоях щелочно-силикатных стекол, обработанных щелочными растворами. В: Физика и химия стекла, 1985, том 11, №3, с. 257-277.
7. Короткова, В.Н.; Смирнов, Е.И. О слоистости листового стекла, вырабатываемого различными способами. В: Стекло и керамика, 1978, №4, с. 9-11.
8. Смирнов, Е.И.; Короткова, В. Н. Метод определения однородности листового стекла по его слоистости. В: Стекло и керамика, 1974, № 11, с. 6-7.
9. Яцишин, И.Н.; Вахула, Я.И.; Скрипец, М.М.; Горбай, З.В. Исследование однородности и слоистой структуры листового стекла. В: Стекло и керамика, 1978, №4, с. 6-7.