

УДК 666.11.01

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА HF-СЕКЦИОНИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ЛИСТОВОМ СТЕКЛЕ, ОБРАБОТАННОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ

Георгий Дука, Академик

(Академия Наук Республики Молдовы)

Василий Шарагов, доц. докт. хаб.

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

Исследовано влияние постоянного, переменного и импульсного магнитных полей на структурные изменения в листовом стекле с помощью метода секционного травления раствором HF. Режимы обработки листового стекла электромагнитными полями: модуль вектора магнитной индукции – до 150 мТл, температура – 400-550 °С, длительность – 1-300 с. Установлены факторы, влияющие на скорость травления листового стекла раствором HF. Анализируются графики скорости растворения стекла в зависимости от продолжительности одного травления. Определены скорости растворения стекла, обработанного электромагнитными полями.

Введение

Природа взаимодействия электромагнитных полей с неорганическими стеклами изучалась мало. Эксперименты в основном выполнялись со стеклами полупроводниковыми [1-3] и модельными оксидными [4-6].

В халькогенидных стеклах под влиянием магнитных полей отмечается определенная ориентация их структуры, вследствие чего усиливаются их кристаллизационные свойства [1]. Тем не менее, даже для стекол простых составов механизм их взаимодействия с электромагнитными полями не выяснен.

Фундаментальные эксперименты провел академик Дембовский С. А. с сотрудниками [2, 3]. Для стеклообразного селена проводились измерения вязкости под воздействием постоянного и переменного магнитных полей. Получены необычные результаты. Оказалось, что действие очень слабого магнитного поля влияет на диамагнитное вещество, причем в определенных (резонансных) условиях в несколько раз изменяет его макроскопическое свойство – вязкость. Такой эффект авторы объясняют тем, что действие магнитного поля является не силовым и поле воздействует не на основное вещество, а на отклонения от основного состояния - дефекты. В свою очередь дефекты могут определять микроскопические свойства вещества, в т. ч. и вязкость, которая рассматривается как транспорт атомов во всем объеме вещества, происходящий посредством дефектов. Магнитное поле в этом случае способно задавать направление протекания таких процессов с участием дефектов, о чем свидетельствует анизотропия.

Ходаковская Р. Я. и Павлушкин Н. М. исследовали воздействие постоянного магнитного поля на модельные стекла, значительно отличающиеся между собой по составу и структурным параметрам: щелочесиликатные, алюмосиликатные, титаносиликатные и боратные [4]. Авторы установили, что кристаллизационные свойства стекол под влиянием постоянного магнитного поля усиливаются. Обнаружен интересный эффект – выявлено различие свойств стекол в зависимости от направления магнитных силовых линий (перпендикулярное или параллельное).

В более поздних исследованиях донецкие ученые, применяя разные методы исследования структуры стекла (ИК спектроскопию, ядерный магнитный резонанс и др.) [5, 6] не смогли однозначно установить протекание процесса кристаллизации силикатных стекол под воздействием постоянного магнитного поля. По их мнению, механизм взаимодействия неорганических стекол с магнитными полями трудно поддается изучению и зависит от многих факторов.

Исследования [7] показали, что для стекла состава (молярные доли, %) 12 Li₂O, 15 Al₂O₃, 73 SiO₂ с добавкой 3 % ZrO₂ сверх 100 % в качестве катализатора кристаллизации, наблюдался незначительный эффект влияния постоянного магнитного поля напряженностью 1,5-2 кЭ на процесс ситаллизации. Это можно объяснить высокой связанностью структуры расплава, малым количеством немостикового кислорода и отсутствием анизотропных структурных элементов. Все это препятствует процессам ориентации структурных фрагментов в магнитном поле.

Влияние электромагнитных полей на структуру промышленных стекол не исследовано.

Целью проведенных экспериментов являлось выявить наличие структурных изменений в поверхностных слоях листового стекла, обработанного электромагнитными полями, с помощью метода секционного травления раствором HF.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследований применялись образцы листового стекла безлодочного вертикального вытягивания следующего химического состава (массовые доли, %): 72,55 SiO₂, 1,83 Al₂O₃, 0,10 Fe₂O₃, 7,65 CaO, 3,61 MgO, 13,57 Na₂O, 0,46 K₂O, 0,31 SO₃. Пластинки листового стекла удобны, как для обработки электромагнитными полями, так и для секционного травления раствором HF.

Термомагнитную обработку стекла проводили следующим образом. Образцы вставляли в нагревательную печь при комнатной температуре, нагревали до заданной температуры и подвергали воздействию постоянного, переменного и импульсного магнитных полей. По окончании обработки печь отключалась, и образцы охлаждались в ней до комнатной температуры.

Режимы обработки стекла постоянным и переменным магнитными полями: модуль вектора магнитной индукции (МВМИ) – до 150 мТл, температура – 400-550 °С, длительность – 30-300 с.

Основные параметры обработки стекла импульсным магнитным полем: значение МВМИ – до 150 мТл, напряженность магнитного поля – 0,1 МА/м, плотность тока - 120 МА/м², длительность импульса – 30 мкс, частота следования импульсов – 1-7 Гц, число импульсов на одну обработку – 1-100, температура – 400-550 °С.

Впервые метод секционного травления модельных стекол раствором HF предложили ученые Будапештского университета им. Л. Этвеша [8]. Денный метод до сих пор применяется только для анализа состава поверхностных слоев модельных стекол простых составов [9-10]. Сущность метода сводится к послойному стравливанию поверхностных слоев стекла растворами HF разной концентрации.

Нами разработана методика HF-секционирования стекол промышленных составов. Одновременно травилось три образца размерами примерно 3x3 см. Образцы вращались в растворе или находились в стационарном положении. После окончания травления образцы вынимались из кассеты и промывались дистиллированной водой, сушились, охлаждались и взвешивались на микроаналитических весах. Взвешивая образцы до и после травления, определяли потери массы стекла, растворенного в HF, а затем рассчитывали толщину растворенного слоя и скорость растворения образца. Затем строится график зависимости скорости растворения стекла от толщины стравленного слоя.

Максимальная относительная погрешность определения толщины растворенного слоя не превышала $\pm 5\%$, а скорости травления $\pm 4\%$. В вытяжках после травления при помощи пламенной фотометрии определялась концентрация Na^+ , K^+ и Ca^{2+} . Техника HF-секционирования стекол подробно описана в работе [11].

Полученные результаты и их обсуждение

На первой стадии исследований было установлено, что скорость растворения промышленных стекол зависит от многих факторов: состава и структуры стекла, концентрации, объема и температуры раствора HF, гидродинамических условий и др. Во всех наших опытах температура раствора HF, а также его объем и концентрация оставались неизменными. Продолжительность одного травления варьировалась в ходе эксперимента и составляла от 5 до 60 мин.

Скорость растворения промышленных стекол существенно зависит от гидродинамических условий. В качестве примера на рис. 1 представлен график скорости растворения листового стекла при продолжительности

одного травления 20 мин (образцы во время травления находились в одном и том же положении).

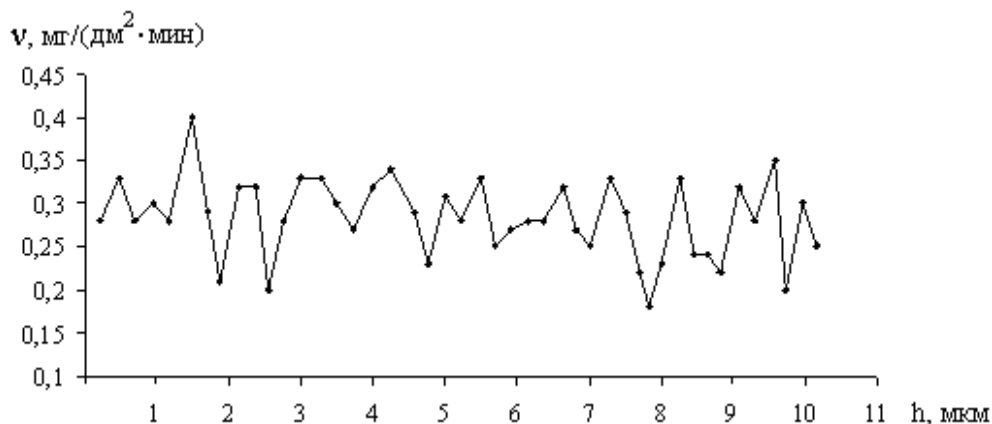


Рис.1. Скорость растворения поверхностных слоев листового стекла
Продолжительность одного травления 20 мин.
Образцы при травлении находились в стационарном положении.

Данные рис.1 свидетельствуют о том, что за одно травление растворяется слой стекла толщиной примерно 0,20–0,25 мкм. Обращает на себя внимание нестабильность скорости растворения стекла. Наибольшее значение скорости растворения стекла отличается от наименьшего в два раза.

При уменьшении продолжительности одного травления с 20 до 10 мин, средняя скорость растворения стекла остается на том же уровне, в то время как толщина растворенного слоя стекла за одно травление снижается в два раза.

Вращение образцов приводит к существенному увеличению скорости растворения стекла, о чем свидетельствуют данные рис. 2.

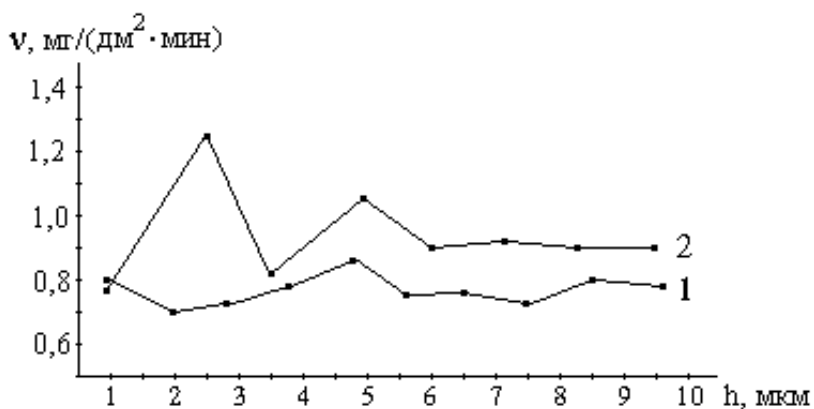


Рис.2. Скорость растворения поверхностных слоев листового стекла
Продолжительность одного травления 10 мин.
Образцы при травлении вращались.

Данные рис. 2 показывают, что за одно травление растворяется слой стекла толщиной примерно 0,8–1,2 мкм, в то время как толщина растворенного слоя стекла у образцов, находящихся в стационарном положении, составляет всего 0,10–0,15 мкм (при одних и тех же условиях травления). Аналогичным образом средняя скорость растворения стекла при вращении образцов в несколько раз превышает среднюю скорость растворения стекла без вращения.

Разброс отдельных значений скорости растворения стекла при вращении образцов значительно меньший по сравнению с данными, полученными для образцов, травившихся в стационарном положении. Рис. 2 также демонстрирует, что отсутствует тесная корреляция в воспроизводимости результатов для образцов разных серий.

Многочисленное травление образцов листового стекла при продолжительности одного травления от 5 до 30 мин подтвердило нестабильный характер скорости растворения стекла. На наш взгляд, значительный разброс данных для скорости растворения поверхностных слоев листового стекла можно объяснить только его неоднородной структурой. Это подтверждается просмотром образцов, применявшихся для HF-секционирования, под микроскопом. Во всех образцах обнаружены четкие продольные полосы (относительно ленты стекла в процессе ее вытягивания) разной толщины. Слоистая структура у промышленных стекол выявлена различными методами [12–14].

Под воздействием электромагнитных полей средняя скорость растворения стекла снижается. Пример влияния постоянного магнитного поля на скорость растворения стекла представлен на рис. 3.

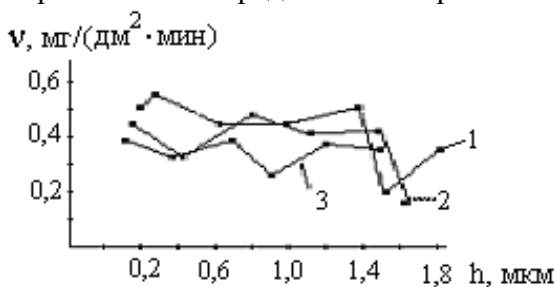


Рис. 3. Скорость растворения поверхностных слоев листового стекла, обработанного постоянным магнитным полем

Продолжительность одного травления 10 мин.

Образцы при травлении находились в стационарном положении.

1 – без обработки;

2 – температура - 500 °С;

3 – температура - 550 °С;

2, 3 – МВМИ - 150 мТл, время обработки - 30 с.

В результате термомагнитной обработки интервал разброса отдельных значений скорости растворения стекла практически не изменился, в то время как средняя скорость его растворения уменьшилась. Аналогичного характера результаты получены при обработке стекла переменным и импульсным магнитным полями.

Изменение скорости растворения стекла, подвергнутого воздействию постоянного и импульсного магнитных полей показано на рис. 4.

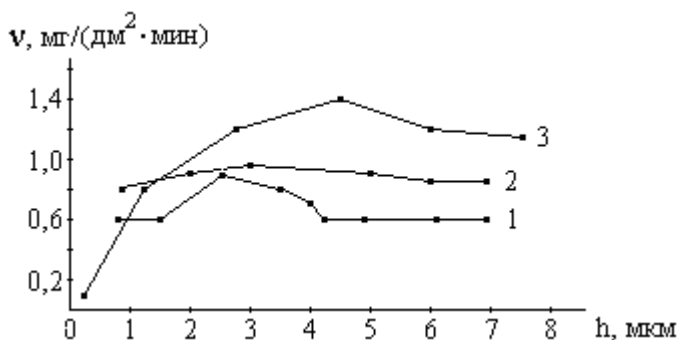


Рис. 4. Скорость растворения поверхностных слоев листового стекла, обработанного электромагнитными полями

Продолжительность одного травления 10 мин.

Образцы при травлении вращались.

1, 2 – обработка импульсным магнитным полем:

МВМИ – 150 мТл; температура – 550 °С;

число импульсов на одну обработку – 30 (1) и 100 (2);

частота следования импульсов – 0,8 (1) и 1,6 (2);

3 – обработка постоянным магнитным полем:

МВМИ – 150 мТл; температура – 500 °С; время обработки – 30 с.

Данные рис. 3 и рис. 4 свидетельствуют об изменении структуры стекла под воздействием магнитных полей, в результате чего средняя скорость растворения образцов снижается примерно на 10-15 %. Тесная корреляция между скоростью растворения отдельных слоев стекла и концентрацией в них Na^+ , K^+ и Ca^{2+} отсутствует. В общем случае, чем больше значение МВМИ, температуры стекла и длительности его обработки магнитными полями, тем более глубокие структурные изменения в нем происходят.

Заключение

Впервые для выявления структурных изменений в промышленных стеклах, подвергнутых воздействию электромагнитных полей, применяется метод секционного травления раствором HF.

Установлено, что скорость растворения листового стекла зависит от многих факторов: состава и структуры стекла, концентрации, объема и температуры раствора HF, гидродинамических условий и др.

Скорость растворения листового стекла имеет нестабильный характер. Чем меньше продолжительность одного травления, тем больше разброс отдельных значений скорости растворения стекла. Разброс результатов при вращении образцов значительно меньший по сравнению с данными, полученными для образцов, травившихся в стационарном положении.

Под воздействием постоянного, переменного и импульсного магнитных полей на листовое стекло происходит изменение его структуры, в результате чего скорость травления образцов раствором HF снижается на 10-15 %.

Список литературы

1. Блинов, Л. Н., Бальмаков, М. Д. *О механизме влияния магнитного поля на формирование структуры халькогенидных стекол* // Тезисы докладов VIII Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию. Л., 1986, с. 95-96.
2. Дембовский, С. А., Чечеткина, Е. А., Козюхин, С. А. *Аномальное влияние слабых магнитных полей на диамагнитные стеклообразные полупроводники* // Письма в ЖЭТФ, 1985, Т. 41, вып. 2, с. 74-76.
3. Дембовский, С. А., Чечеткина, Е. А. *Процессы в стеклах, связанные с дефектами* // Известия АН СССР. Серия Физическая, 1986, Т. 50, № 3, с. 516-521.
4. Ходаковская, Р. Я., Павлушкин, Н. М. *Эффект ориентации структуры при стекловании расплавов в слабых магнитных полях* // Стеклообразное состояние / Материалы Седьмого Всесоюзного совещания. Л., 1983, с. 70-74.
5. Жмыхов, Г. В., Борулько, В. И., Петренко, А. Г. *Особенности кинетики рекомбинации парамагнитных дефектов при стекловании силикатных расплавов во внешних магнитных полях* // Физика и химия стекла, 1991, Т. 17, № 1, с. 41-46.
6. Жмыхов, Г. В., Пицюга, В. Г., Прядко, Л. Г., Борулько, В. И. *Влияние магнитного поля на формирование структуры щелочносиликатных стекол* // Физика и химия стекла, 1991, Т. 17, № 2, с. 345-347.
7. Султанов, Ш. Ш., Сулейманов, С. Х., Астахова, В. В. и др. *Влияние звуковых и магнитных полей на ситаллообразование в литиевоалюмосиликатных стеклах, синтезированных в печах радиационного нагрева* // Физика и химия стекла 1993, Т. 19, № 1, с. 161-168.
8. Чаквари, Б., Бокшай, З., Букэ, Г., Ивановская, И. *Структура поверхностных слоев Мак-Иннеса и Дола при его взаимодействии с растворами* // Стеклообразное состояние. Л., 1971, с. 310-313.
9. Белюстин, А. А. *Современные представления о строении поверхностных слоев щелочносиликатных стекол, взаимодействующих с растворами* // Физика и химия силикатов / Сборник научных работ- Л.: Наука. Ленингр. отд., 1987, с.223-242.

10. Белюстин, А. А., Ивановская, И. С., Баранова, Г. В. *Влияние термообработки на состав поверхностных слоев литиевосиликатного стекла после воздействия на него кислоты и соли* // Физика и химия стекла, 2002, Т. 28, № 2, с. 148-159.

11. Sharagov, V. A., Azarenko, O. V., Tsurcan, D. B., Kubak, V. V. *Revealing structural changes in the industrial glass surface layers with the help of the section etching method* // Proc. of the 5th ESG conf. "Glass science and technology for the 21st century". The Czech Glass Society, Prague, 1999, CD, p. C2-39-45.

12. Короткова, В. Н., Смирнов, Е. И. *О слоистости листового стекла, вырабатываемого различными способами* // Стекло и керамика, 1978, №4, с. 9-11.

13. Смирнов, Е. И., Короткова, В. Н. *Метод определения однородности листового стекла по его слоистости* // Стекло и керамика, 1974, №11, с. 6-7.

14. Ящишин, 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.

CZU 666.11.01

THE APPLICATION OF THE HF SECTION ETCHING METHOD FOR THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL CHANGES IN SHEET GLASS TREATED BY ELECTROMAGNETIC FIELDS

Gheorghe Duca, Academician

(Academy of Sciences of Moldova)

Vasilii Sharagov, Associate Professor, Doctor Habilitat

(Alecu Russo Balti State University, Moldova)

The article presents the results of the investigation which studied the influence of constant, alternating and impulse magnetic fields on structural changes in sheet glass. They have been achieved with the help of the method of section etching of the HF solution. The regimes of treatment of sheet glass with electromagnetic fields include: vector's magnitude of the magnetic induction – up to 150Mt, temperature – between 400 and 500° C, duration – between 1 and 300 s. There have been established the factors that affect the rate of etching of sheet glass by HF solution. The graphs of the glass dissolving rate against the duration of one etching are analyzed. There have also been determined the dissolving rates of glass treated with electromagnetic fields.