

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКЛЯННОЙ ТАРЫ

Василий ШАРАГОВ,

*доктор хабилитат, главный научный сотрудник, доцент,
государственный университет им. А. Руссо,
Бэлць.*

Ион ОЛАРУ,

*доктор, старший научный сотрудник, доцент,
государственный университет им. А. Руссо, Бэлць.*

Мариана АГАКИ,

*докторант,
государственный университет им. А. Руссо, Бэлць.*

Abstract: *The results of industrial tests with treatment of different types of glass containers by constant magnetic field are analyzed and integrated. Main parameters of thermomagnetic treatment of glass: temperature – between 500 and 600 °C, vector's magnitude of magnetic induction – to 0.22 T, duration of field affect – between 1 and 4 s.*

Mechanical strength of glass containers after thermomagnetic treatment grows by 30-40 %, micro hardness – by 10-20 %, thermos ability – 5-10 %.

Ключевые слова: *стеклянная тара, стеклоизделие, термомагнитная обработка, модуль вектора магнитной индукции, механическая прочность, микротвердость, термостойкость.*

1. Введение

Главными недостатками большинства видов стеклоизделий массового производства (стеклянной тары, листового стекла, сортовой посуды, ампул из медицинского стекла, светотехнических изделий и др.) являются низкая механическая прочность и плохая термостойкость. Слабые эксплуатационные свойства приводят к значительным потерям стекла при транспортировке и эксплуатации. Проблема обеспечения высокой эксплуатационной надежности промышленных стеклоизделий до сих пор не получила должного решения.

Методы повышения эксплуатационных свойств стеклоизделий можно условно разделить на два принципиально различных направления: 1) модификация структурно-химической природы стеклообразного вещества с целью получения гомогенного высокомодульного состояния и структуры с повышенной склонностью к неупругой деформации; 2) изменение физико-химического состояния поверхности стекла, направленное на подавление разупрочняющего действия поверхностных дефектов, как концентраторов напряжений – и их удаление с поверхности, ее защита и изоляция дефектов покрытиями, блокирование дефектов сжатием поверхностного слоя [1].

Методы первого направления принципиально не приемлемы для промышленных стеклоизделий по технологическим и экономическим причинам. В разных странах на стекольных заводах нашли применение следующие способы упрочнения стеклоизделий из второго направления: термическая обработка, нанесение различного рода защитных покрытий, ионный обмен и его разновидности, выщелачивание поверхности химически активными газами, а также комбинации двух и даже трех способов [1-3].

Закалка стекла возможна при существенном изменении технологии производства и требует больших капитальных затрат. Подвергаются закалке только изделия простой формы [4]. Для модификации поверхности стекла путем его обработки различными соединениями необходимо надежное оборудование для нанесения реагентов на изделия, при этом загрязняется окружающая среда [1-3, 5]. В силу перечисленных обстоятельств методы повышения эксплуатационных свойств промышленных стеклоизделий пока нашли ограниченное применение. Это побуждает поиск новых методов упрочнения стекла. Альтернативным методом упрочнения стеклоизделий может стать воздействие электромагнитных полей.

Природа взаимодействия электромагнитных полей с неорганическими стеклами изучалась мало. Эксперименты в основном выполнялись со стеклами полупроводниковыми [6-8] и модельными оксидными [9-11].

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 [9]. 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 (ИКспектроскопию, ядерный магнитный резонанс и др.) [10, 11] 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.

Воздействие электромагнитных полей на стекломассу и горячие промышленные стеклоизделия изучалось в работах [12-14]. По данным

Макаровой Л. Е. электромагнитная обработка в лабораторных условиях повышает прочность многокомпонентного промышленного стекла в 1,5-2 раза [12]. Практическое использование магнитного поля для упрочнения стеклянной тары нашли болгарские ученые [13,14]. Свежеотформованные бутылки на стадии их транспортирования к печи отжига проходили через магнитное поле, создаваемое постоянными магнитами. В зависимости от режима магнитной обработки **минимальная** прочность бутылок возрастала в 1,5-2 раза.

Цель настоящих исследований заключалась в исследовании влияния постоянного магнитного поля на термомеханические свойства стеклянной тары.

2. Методика эксперимента

Объектами исследований являлись бутылки и флаконы из обесцвеченного и темно-зеленого стекла вместимостью от 0,05 до 1,5 л и банки из обесцвеченного стекла вместимостью от 0,2 до 1,0 л. Стеклянная тара вырабатывалась на стеклоформирующих машинах секционного и роторного типов.

Для обработки стеклянной тары постоянным магнитным полем изготовлена экспериментальная установка, состоящая из следующих основных частей: сердечника с обмоткой, преобразователя сетевого тока в постоянный ток и датчика с прибором для измерения индукции магнитного поля. Стеклоизделия подвергались термомагнитной обработке на конвейере при транспортировании их от стеклоформирующей машины к печи отжига. Сердечник электромагнита устанавливался над конвейером таким образом, чтобы стеклоизделия могли свободно перемещаться через воздушный зазор. Время нахождения стеклоизделия в однородном магнитном поле составляло примерно 1-2 с. Температура стекла в момент воздействия постоянного магнитного поля ориентировочно составляла 500-600 °С. Максимальное значение модуля вектора магнитной индукции (МВМИ) достигало 0,22 Тл.

В некоторых экспериментах стеклянная тара подвергалась повторной обработке. Для этого стеклоизделия после воздействия магнитного поля

вручную снимались с конвейера при помощи хватков и еще раз пропускались через зазор сердечника.

Термомеханические свойства стеклянной тары характеризовались сопротивлением внутреннему гидростатическому давлению (СВГД), сопротивлением усилию сжатия в направлении вертикальной оси корпуса (СУСВ), сопротивлением усилию сжатия в направлении перпендикулярном к стенкам корпуса (СУСП) и термостойкостью.

Для бутылок и банок СВГД определялось в соответствии с требованиями ГОСТ 13904-68. Давление равномерно поднималось до тех пор, пока стеклоизделие не разрушалось. Отсчет давления производился по манометру с погрешностью $\pm 0,005$ МПа. Каждое значение СВГД получено, как среднеарифметическое не менее чем из десяти результатов.

Банки испытывались на СУСВ и на СУСП в соответствии с ГОСТ 24639-81. Для этого применялся пресс 3-0,5 У4.2. Погрешность отсчета показателя прочности по шкале прессы не превышала ± 5 Н. Банки помещались между опорными плитами прессы таким образом, чтобы шов находился всегда в одном и том же положении. Количество банок для испытаний в каждой партии составляло не менее 20 штук.

Следует обратить внимание на такой важный фактор при определении эксплуатационных свойств стеклянной тары, как номер секции на стеклоформирующей машине. Наши эксперименты показали, что прочность банок, выработанных в одно и то же время на разных секциях, не одинакова. Вследствие этого, для каждой серии экспериментов применялись банки, отформованные в одной и той же секции. Полученные результаты обрабатывались по правилам математической статистики.

Для всех видов стекла и стеклоизделий определялась микротвердость, которая характеризует стойкость поверхности к повреждениям.

Микротвердость устанавливалась на микротвердомере ПМТ-3М по общепринятой методике [15]. Перед испытанием новой серии образцов

проводилась проверка чувствительности механизма нагружения на кристаллах хлорида натрия. Для стабилизации скорости вдавливания алмазной пирамиды в стекло продолжительность нагружения во всех опытах составляла 10 с, а выдержка пирамиды в стекле – 5 с.

На каждый образец наносилось 10-20 уколов алмазной пирамидой. Для получения достоверных данных уколы делались равномерно по всей поверхности стекла.

Известно, что индивидуальные качества экспериментатора влияют на результат измерения величины микротвердости, поэтому все данные получены одним и тем же испытателем. Кроме того, нами изготовлены "эталонные" микротвердости для каждого вида стекла и в ходе эксперимента получаемые результаты периодически сверялись с "эталоном". Для этого на отдельной пластинке стекла нанесен единственный отпечаток при заданной нагрузке на индентор. Размер отпечатка тщательно измерен и в ходе любого эксперимента периодически сопоставляются размеры полученных отпечатков с контрольным ("эталонным"). Для быстрого нахождения "эталонного" отпечатка на пластинку стекла нанесена царапина, конец которой располагается рядом с отпечатком. Такая методика, на наш взгляд, является обязательной, когда измерения проводят несколько экспериментаторов.

Наибольшая возможная относительная ошибка измерения микротвердости составляла $\pm 4\%$.

Сущность метода определения термической устойчивости стеклянной тары по ГОСТ 13903-78 состоит в нагревании изделий в резервуаре с горячей водой и их резким охлаждением в ванне с холодной водой. Температура воды в резервуарах отклонялась от заданного значения не более чем на $\pm 1^{\circ}\text{C}$. В наших экспериментах термостойкость тарных изделий устанавливалась следующим образом. Изделия вставлялись в кассету, а затем помещались в ванну с горячей водой, в которой выдерживались 15 мин. После этого кассета с изделиями быстро переставлялась в резервуар с холодной водой. В конце испытания

стеклоизделия визуально просматривались и из кассеты удалялись изделия разрушенные и с трещинами.

Для следующего испытания температура горячей воды повышалась на 5⁰С, т. е. перепад температур возрастал. Если после повторного контроля оставались не разрушенные изделия, то эксперимент продолжался, причем температура горячей воды вновь повышалась на 5⁰С. Испытания продолжались до полного разрушения всех изделий в кассете.

Значение **максимальной термостойкости** рассчитывалось по следующей формуле:

$$\Delta t_{\max} = \frac{\Delta t_1 \cdot n_1 + \Delta t_2 \cdot n_2 + \dots + \Delta t_n \cdot n_n}{n},$$

где Δt_{\max} - максимальная термостойкость для партии стеклоизделий, ⁰С;

$\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n$ - перепад температур, который соответственно выдержало количество изделий n_1, n_2, \dots, n_n , ⁰С;

n – количество изделий в кассете до начала испытаний.

Для каждой партии стеклотары для испытаний отбиралось не менее 12 штук банок.

3. Полученные результаты и их обсуждение

Термомагнитная обработка стеклоизделий проводилась при стабильной работе стеклоформирующего автомата. Специальные меры предосторожности во избежание повреждения поверхности стекла не предпринимались. Воздействие магнитного поля на стекло визуально не изменяло его состояние.

Эксперименты показали, что среднее значение СВГД банок, бутылок и флаконов после термомагнитной обработки возрастает на 10-20%, причем, чем выше температура, значение МВМИ и больше длительность обработки, тем значительней возрастает механическая прочность стекла. Следует обратить внимание на хорошую воспроизводимость результатов.

В последующих экспериментах в соответствии с действующими стандартами механическая прочность банок также устанавливалась при их

испытании на СУСП и СУСВ. Для каждого режима обработки испытывалось 20-30 стеклоизделий.

Влияние постоянного магнитного поля на механическую прочность банок представлено в табл. 1.

Таблица 1

Влияние МВМИ постоянного магнитного поля на СУСП банок
емкостью 0,65 л

МВМИ, Тл	Сопротивление усилию сжатия F, кН					
	F _{ср}	ΔF _{ср.} , %	F _{min}	ΔF _{min} , %	F _{max}	ΔF _{max} , %
0	2,23	-	1,25	-	3,28	-
0,05	2,36	5,7	1,35	7,9	3,70	12,8
0,10	2,54	14,1	1,49	19,1	4,09	24,8
0,15	2,69	20,8	1,59	27,5	4,19	27,6
0,22	2,94	31,9	1,94	55,0	4,57	39,4

Средняя механическая прочность банок на СУСП в результате обработки магнитным полем возрастает на 25-30%, причем минимальный уровень прочности повышается в 1,5-2 раза, что особенно важно, т. к. для эксплуатации промышленных стеклоизделий наиболее важным является увеличение минимального значения прочности, а не среднего или максимального уровня [16].

Следует обратить внимание на то, что во время производственных экспериментов примерно 15% банок по прочностным показателям не соответствовали техническим требованиям ГОСТ 5717-91. После обработки магнитным полем, механическая прочность **всех банок** была выше минимального уровня прочности, а также уменьшился разброс значений механической прочности.

Выявлен и другой факт. Значение механической прочности стеклоизделий сложной формы зависит от метода испытаний и вида внутренних напряжений, возникающих при механических нагрузках. Испытание банок на СУСВ показало, что значение их механической прочности в этом случае в несколько раз больше по сравнению с СУСП. Объясняется это возникновением разных

видов напряжений в стекле для этих методов испытаний. Вследствие этого термомагнитная обработка в большей мере повышает прочность банок на СУСП в сравнении с эффектом повышения их прочности на СУСВ.

Влияние продолжительности обработки на прочность банок представлено в табл. 2.

Таблица 2

Влияние продолжительности воздействия постоянного магнитного поля на СУСП банок вместимостью 0,65 л (значение МВМИ – 0,22 Тл)

Время обра- ботки, с	Сопротивление усилию сжатия F, кН					
	F _{ср}	Δ F _{ср} , %	F _{min}	Δ F _{min} , %	F _{max}	Δ F _{max} , %
0	2,23	-	1,25	-	3,28	-
1	2,94	31,9	1,94	55,0	4,57	39,4
4	3,20	43,3	2,16	72,7	4,71	43,7

Табличные данные показывают, что увеличение продолжительности термомагнитной обработки благоприятно для повышения механической прочности банок.

Достигнутый уровень упрочнения стеклянной тары за счет воздействия постоянного магнитного поля выше эффекта повышения прочности стеклоизделий путем нанесения защитных покрытий [3, 5], термохимической обработки кислотными газами [17], электрохимическим выщелачиванием [18], но уступает упрочнению стекла закалкой [4] и ионным обменом [2].

Микротвердость тарного обесцвеченного и темно-зеленого бутылочного стекла после воздействия постоянного магнитного поля возрастает на 10-20%, что позволяет снизить потертость поверхности изделий при их выработке и транспортировке. Термомагнитная обработка повышает максимальную термостойкость тарных изделий на 5-10%.

За счет повышения термомеханических свойств потери стеклоизделий на стадиях выработки, транспортирования и эксплуатации снизятся в 2-4 раза, при этом также можно уменьшить их массу на 5-10 % [1, 3, 5].

Основные достоинства термомагнитной обработки стекла – стабильность термомеханических свойств во времени, простота и доступность для реализации, не загрязняется окружающая среда, небольшие капиталовложения на оборудование. Недостатками данного метода повышения термомеханических свойств стеклоизделий являются сложность в проектировании и изготовлении электромагнитных установок и эмпирический способ определения оптимального режима термомагнитной обработки стекла.

4. Выводы

1. В производственных условиях термомагнитная обработка стеклянной тары повышает ее среднюю механическую прочность на 30-40%, причем минимальный уровень прочности возрастает в 1,5-2 раза, что особенно важно.

2. Микротвердость тарного обесцвеченного и темно-зеленого бутылочного стекла после воздействия постоянного магнитного поля возрастает на 10-20%. Термомагнитная обработка повышает максимальную термостойкость тарных изделий на 5-10%.

3. С увеличением температуры стекла, значения МВМИ и длительности термомагнитной обработки термомеханические свойства стеклянной тары повышаются.

Использованная литература:

1. СИЛЬВЕСТРОВИЧ, С. И. *Механические свойства стекла. Обзорная информация.* Москва: ВНИИЭСМ, 1987. 70 с.
2. БУТАЕВ, А. М. *Прочность стекла. Ионнообменное упрочнение,* Махачкала: Дагестанский государственный университет, 1997. 253 с.
3. ГУЛОЯН, Ю. А., КАЗАКОВ, В. Д., СМИРНОВ, В. Ф. *Производство стеклянной тары.* Москва: Легкая индустрия, 1979. 256 с.
4. БОГУСЛАВСКИЙ, И. А. *Высокопрочные закаленные стекла.* Москва: Стройиздат, 1969. 208 с.

5. КАЗАКОВ, В. Д. *Повышение эксплуатационной надежности стеклянной тары. Обзор.* Москва: ЦНИИТЭИ пищепром., 1980. 49 с.
6. БЛИНОВ, Л. Н., БАЛЬМАКОВ, М. Д. *О механизме влияния магнитного поля на формирование структуры халькогенидных стекол.* В: Тез. докл. VIII Всесоюз. Совещ. по стеклообразному состоянию. Ленинград, 1986, с. 95-96.
7. ДЕМБОВСКИЙ, С. А., ЧЕЧЕТКИНА, Е. А., КОЗЮХИН, С. А. *Аномальное влияние слабых магнитных полей на диамагнитные стеклообразные полупроводники.* В: *Письма в ЖЭТФ*, 1985, Т. 41, вып. 2, с. 74-76.
8. ДЕМБОВСКИЙ, С. А., ЧЕЧЕТКИНА, Е. А. *Стеклообразование.* Москва: Наука, 1990. 279 с.
9. ХОДАКОВСКАЯ, Р. Я., ПАВЛУШКИН, Н. М. *Эффект ориентации структуры при стекловании расплавов в слабых магнитных полях.* В: *Стеклообразное состояние.* Материалы Седьмого Всесоюзного совещания. Ленинград, 1983, с. 70-74.
10. ЖМЫХОВ, Г. В., БОРУЛЬКО, В. И., ПЕТРЕНКО, А. Г. *Особенности кинетики рекомбинации парамагнитных дефектов при стекловании силикатных расплавов во внешних магнитных полях.* В: *Физика и химия стекла*, 1991, Т. 17, № 1. С. 41-46.
11. ЖМЫХОВ, Г. В. И др. *Влияние магнитного поля на формирование структуры целочносиликатных стекол.* В: *Физика и химия стекла*, 1991. Т. 17, № 2. С. 345-347.
12. МАКАРОВА, Л. Е. *Структурные и прочностные изменения силикатных стекол в квазистационарном электромагнитном поле.* Гидравлические и прочностные характеристики машин и конструкций. Межвуз. сб. науч. тр. Пермь, 1976, с. 103-108.
13. ПРАНГОВ, Л. Г., ПЕНЧЕВ, П. Р., АНДОНОВ, А. Г. *Подобряване на устойчивостта срещу вътрешно налягане на стъклені изделия посредством многократна обработка с магнитно поле.* В: *Известия на ВМЕИ "Ленин"*. 1983, т.37, кн. 5, с.76-86.
14. ПРАНГОВ, Л. Г. *Технологични особености на магнитната обработка на стъкло.* Известия на ВМЕИ "Ленин", 1988, т. 43, кн. 5, с. 73-82.
15. БОЯРСКАЯ, Ю. С. *Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость.* Кишинев: Штиинца, 1972. 236 с.
16. БРЕХОВСКИХ, С. М., КУЛАКОВ, В. М. *Критерии и методы оценки конструкционной прочности стекла.* В: *Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол.* Москва: ВНИИЭСМ, 1972. с. 36-43.
17. ШАРАГОВ, В. А. *Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами.* Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с.
18. СЫТНИК, Р. Д., СЕМЕНОВ, Н. Н., БОТВИНКИН, О. К. *О механизме упрочнения стекла методом электрохимической обработки в расплаве олова.* В: *Стекло и керамика*, 1978, № 8. С. 13-14.