

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ СИЛІКАТНИХ СТЕКОЛ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДУ СЕКЦІЙНОГО ТРАВЛЕННЯ РОЗЧИНОМ HF

**Шарагов В. А., д.х.н., доцент, Бельцький державний університет імені
Алеку Руссо, м. Бельци, Республіка Молдова**

Анотація. Обговорюються результати секційного травлення розчином HF поверхневих шарів промислових стекол різного призначення і модельних синтезованих стекол системи $Na_2O-R_2O_3-SiO_2$ ($R_2O_3 - Al_2O_3$ і B_2O_3). Зіставляються структури поверхневих шарів промислових стекол різного призначення і модельних синтезованих стекол.

Ключові слова: промислові скла, модельні синтезовані скла, склад, структура, секційне травлення, швидкість розчинення скла.

RESEARCH OF THE STRUCTURE OF SURFACE LAYERS OF SILICATES GLASSES USING THE METHOD OF SECTION ETCHING BY HF SOLUTION

**Sharagov V. A., Doctor habilitatus of chemical sciences, associate professor,
Alec Russo Balti State University, Balti, Republic of Moldova**

Abstract. The present paper discusses the results of section etching of surface layers of industrial glasses for different purposes and model synthesized glasses in the $Na_2O-R_2O_3-SiO_2$ ($R_2O_3 - Al_2O_3$ and B_2O_3) system by HF solution. We compare the structures of surface layers of industrial glasses for different purposes and model synthesized glasses.

Key words: industrial glasses, model synthesized glasses, composition, structure, section etching, rate of glass dissolution.

Вступ

Для підвищення фізико-хімічних властивостей промислових виробів необхідно знати склад і структуру поверхневих шарів стекол. Дослідження поверхневих шарів стекол товщиною від 1 нм до 1 мкм здійснюється за допомогою апаратних методів фізико-хімічного аналізу [1]. Однак ці методи не придатні для дослідження шарів скла товщиною від одного до декількох десятків мкм.

У наших дослідженнях основним методом аналізу являється пошарове розчинення поверхневих шарів скла розчинами HF різної концентрації. Метод HF-секціонування розроблений в Будапештському університеті [2, 3] і знайшов застосування для аналізу модельних стекол простих складів [4, 5]. Нами розроблена методика HF-секціонування промислових стекол різного призначення [6].

Мета проведених експериментів полягала у вивченні можливості застосування методу HF-секціонування для дослідження структури поверхневих

шарів промислових виробів різного призначення і модельних синтезованих стекол системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ і B_2O_3).

Методика експерименту

Об'єктами досліджень були промислові скла, хімічні склади яких представлені в таблиці.

Методика секційного травлення скла розробили з урахуванням таких вимог.

1. Товщина окремого аналізованого шару за одне травлення повинна змінюватись в широкому інтервалі значень - від сотих часток до декількох мкм.

2. Об'єм розчину HF і кількість розчинених в ньому лужних катіонів повинні забезпечувати концентрацію, яка прийнятна для аналізу на полум'яному фотометрі.

3. Маса розчиненого скла за одне травлення повинна точно встановлюватися за допомогою аналітичних ваг.

4. Тривалість одного травлення не повинна бути малою (різко зростає похибка експерименту), але й не повинна бути великою (збільшується час дослідів).

5. При травленні всі поверхні зразка повинні розчинятися з однаковою швидкістю.

6. Для виключення випадкових промахів необхідно одночасно травити не менше трьох зразків скла.

7. Температура розчину HF повинна бути трохи вище кімнатної.

Таблиця 1 - Хімічні склади промислового скла

Вид скла	Вміст оксидів (масова частка, %)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Mg O	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Інші
сортове прозоре безбарвне	71,95	4,22	0,04	6,52	0,20	17,15	0,10	0,12	-
сортове прозоре медове	71,27	1,52	0,05	9,44	0,21	17,01	0,25	0,33	-
тарне прозоре безбарвне	71,81	2,53	0,07	6,54	4,60	13,72	0,25	0,43	-
пляшкове темно-зелене	69,68	4,83	0,69	9,68	0,35	14,37	0,21	0,34	-
світлотехнічне рожеве	71,48	2,74	0,04	7,32	0,22	17,10	0,36	0,31	0,02 Se, 0,14 Sb
світлотехнічне молочне	65,03	7,03	0,04	3,84	0,11	19,53	0,16	0,10	4,88 F ⁻
листова	72,65	1,55	0,11	7,60	3,71	13,62	0,35	0,31	-
медичне прозоре	72,81	4,52	0,05	6,05	0,82	8,15	1,64	-	6,11 B ₂ O ₃

8. Методика аналізу повинна бути простою і доступною, в т. ч. для заводських умов. Експеримент включає наступні операції. Зразки скла у вигляді пластинок промивали дистильованою водою і сушили, а потім опускали в розчин HF слабкої концентрації. Час травлення підбирали з урахуванням необхідної товщини розчиненого шару скла. За втрат маси до і після травлення розраховували швидкість розчинення окремого шару скла. Потім будували графік залежності швидкості розчинення скла від товщини стравленого шару. У витяжках після травлення аналізували компоненти скла (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} та ін.)

Одночасно травилися по 3 зразки того ж виду скла. При розчиненні за одне травлення шарів скла товщиною менше 1 мкм зразки в розчині HF знаходилися в стаціонарному положенні. У разі необхідності підвищення швидкості розчинення скла досягали за рахунок обертання зразків у спеціальних касетах.

Тривалість одного травлення варіювали в ході експерименту від 5 до 60 хв.

Максимальна відносна похибка визначення товщини розчиненого шару не перевищувала $\pm 5\%$, а швидкості травлення $\pm 4\%$.

Результати досліджень та їх обговорення

Нами встановлено, що швидкість розчинення скла залежить від багатьох факторів: хімічного складу і структури скла; однорідності зразків; концентрації, обсягу і температури розчину HF; гідродинамічних умов та ін.

У всіх наших дослідах, температура розчину HF, його обсяг і концентрація, а також гідродинамічні умови травлення залишалися незмінними. Тривалість одного травлення змінювали в ході експерименту від 5 до 60 хв.

На рис. 1 представлена залежність швидкості розчинення листового скла від товщини стравленого шару при тривалості одного травлення 20 хв.

Наведені результати свідчать про те, що за одне травлення розчиняється шар листового скла товщиною приблизно 0,2 мкм. Звертає на себе увагу нестабільність швидкості розчинення скла. Найбільше значення швидкості розчинення скла відрізняється від його найменшого значення майже в три рази. Графік показує, що середня швидкість розчинення зразків листового скла складає приблизно $0,3 \text{ мг}/(\text{дм}^2 \cdot \text{хв})$.

При тривалості одного травлення 10 хв розчинявся шар листового скла товщиною приблизно 0,1 мкм, в той же час розкид окремих значень швидкості розчинення зразків значно збільшився. Найбільший розкид окремих значень швидкості розчинення зразків та найменшу товщину розчинення окремого шару листового скла ми одержали при тривалості одного травлення 5 хв. В цьому випадку товщина розчиненого окремого шару становила приблизно 0,05 мкм. Середня швидкість розчинення зразків листового скла при тривалості одного травлення 5 та 10 хв знаходилася на рівні $0,3 \text{ мг}/(\text{дм}^2 \cdot \text{хв})$. Зразки під час травлення перебували у стаціонарному положенні. Тривалість одного травлення – 60 хв.

На рис. 2 показані залежності швидкості розчинення різних за складом промислових стекол від товщини стравленого шару при тривалості одного травлення 60 хв.

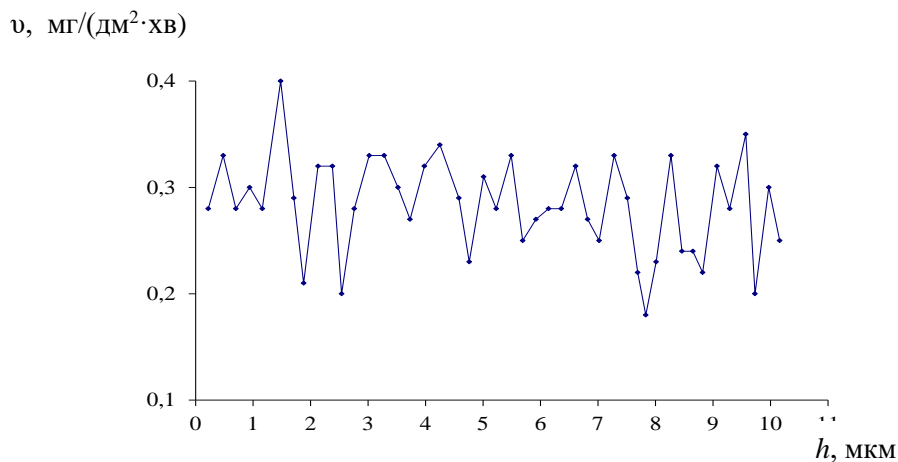


Рисунок 1 – Залежність зміни швидкості розчинення листового скла від товщини стравленого шару

Швидкість розчинення поверхневих шарів промислових стекол

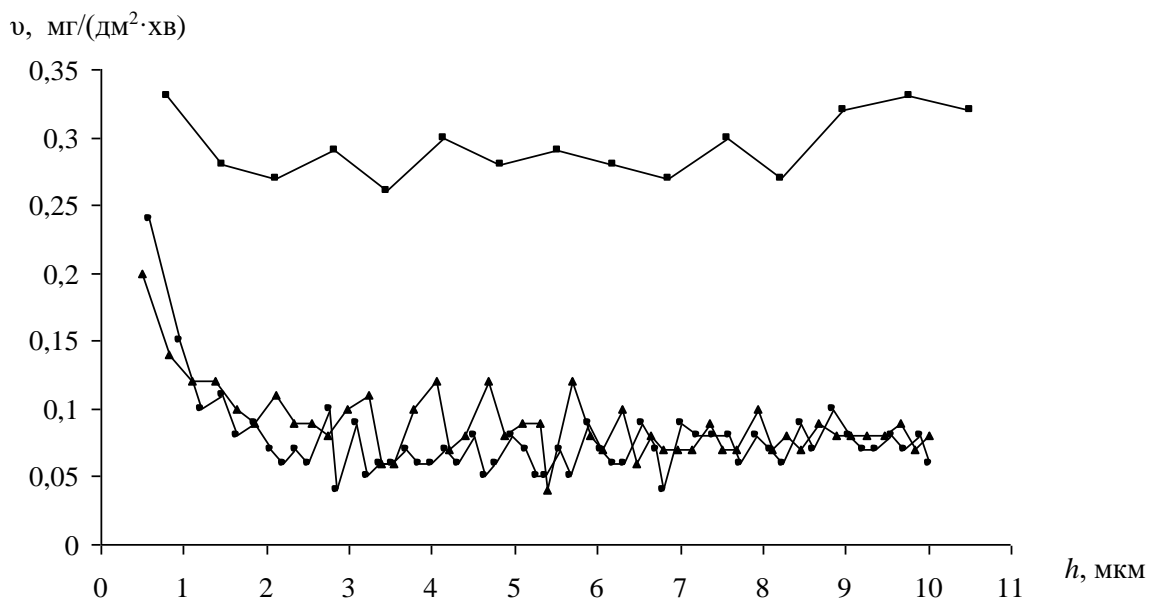


Рисунок 2 – Залежність зміни швидкості розчинення поверхневих шарів листового, світлотехнічного молочного і сортового прозорого безбарвного стекол
 ● – світлотехнічне молочне; ▲ – сортове прозоре безбарвне; ■ – листове.

Графіки рис. 2 свідчать про погану стабільність швидкості розчинення всіх видів стекол. Розкид окремих значень швидкості розчинення зразків листового скла зменшився порівняно з розкидом значень при тривалості одного травлення 20 хв, а середня швидкість розчинення скла при цьому не змінилася.

Графіки також показують, що середні значення швидкостей травлення сортового прозорого і світлотехнічного молочного стекл знаходяться в діапазоні 0,07-0,10 мг/(дм²·хв).

Привертають на себе увагу підвищені значення швидкостей розчинення поверхневих шарів всіх видів стекл на глибину близько 1 мкм в порівнянні зі швидкостями розчинення основної маси зразків. Такі особливості пов'язані зі зміною хімічного складу поверхневих шарів стекл під час формування виробів і наявністю дефектів.

Експерименти підтвердили нестабільний характер швидкості розчинення інших видів промислових стекл. Чим менше тривалість одного травлення, тим більший розкид окремих значень швидкості розчинення скла. Значний розкид значень швидкості травлення поверхневих шарів промислових стекл розчином HF можна пояснити їх неоднорідною структурою, що добре узгоджується із літературними даними [7-9].

Розкид результатів при обертанні зразків значно менший у порівнянні з даними, отриманими для зразків, що травились в стаціонарному положенні. Отримані результати свідчать про наявність в промислових стеклах шаруватої структури. Дані по методу секціонування розчином HF дозволяють орієнтовно оцінити характер і товщину окремих шарів скла.

Нами встановлено, що значення швидкості травлення модельних стекл також має нестабільний характер. Значення швидкості розчинення скла складу Na₂O·2SiO₂ є більшою у порівнянні із зразками скла Na₂O·3SiO₂, що пояснюється різним вмістом оксиду натрію. Зразки стекл системи Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ розчиняються із більшою швидкістю ніж зразки стекл системи Na₂O–B₂O₃–SiO₂.

Експерименти показали, чим вище однорідність скломаси, тим менша товщина окремих шарів скла. Найбільш груба шаруватість виявлена у світлотехнічного молочного скла, в той час як сортове прозоре безбарвне скло характеризується найвищою однорідністю.

Таким чином, отримані результати свідчать про доцільність застосування методу секціонування розчином HF для дослідження структури поверхневих шарів силікатних стекл.

Висновки

1. Встановлено нестабільний характер швидкості травлення розчином HF поверхневих шарів промислових скловиробів різного призначення і зразків модельних синтезованих стекл системи Na₂O–R₂O₃–SiO₂ (R₂O₃ – Al₂O₃ і B₂O₃).

2. Чим менше тривалість одного травлення, тим більший розкид окремих значень швидкості розчинення скла.

3. Отримані результати свідчать про наявність в силікатних стеклах шаруватої структури. Дані по методу секціонування розчином HF дозволяють орієнтовно оцінити характер і товщину окремих шарів скла.

4. Метод секціонування розчином HF придатний для дослідження поверхневих шарів скла товщиною від одного до декількох десятків мкм.

Література

1. Rupertus V., Bange K. Sophisticated techniques for studying glass surfaces. XIX-th International Congress on Glass. Extended Abstracts. Edinburgh, 2001. Vol. 1. P. 2-11.

2. Csakvari B., Boksay Z., Bouquet G. Investigation of surface layers on electrode Glasses for pH measurement. Anal. Chim. Acta. 1971. Vol. 56. P. 279-284.

3. 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 Всесоюзного совещания. Ленинград: Наука. Ленинградское отделение, 1971. С.310-313.

4. Белюстин А. А. Концентрационное распределение ионов в поверхностных слоях щелочно-силикатных стекол, обработанных щелочными растворами. Физика и химия стекла, 1985, том 11, №3, с. 257-277

5. Белюстин А. А. Современные представления о строении поверхностных слоев щелочно-силикатных стекол, взаимодействующих с растворами. Физика и химия силикатов. Сборник научных работ. Ленинград: Наука. Ленинградское отделение, 1987. С.223-242.

6. 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 21th century". The Czech Glass Society, Prague, 1999. P. C2-39-45.

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

8. Смирнов Е. И., Короткова В. Н. Метод определения однородности листового стекла по его слоистости. 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. Стекло и керамика. 1978, №4, с. 6-7.