УДК 666.11.03

Т. Б. Жеплинський, О. К. Серкіз
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ХІМІЧНА СТІЙКІСТЬ ЛИСТОВОГО СКЛА, ГАРТОВАНОГО КОНТАКТНИМ МЕТОДОМ

© Жеплинський Т. Б., Серкіз О. К., 2015

Досліджено хімічну стійкість вихідного та гартованого 6 мм листового флоат-скла. Гартування проводили повітряним та новим енергоощадним контактним методом. Виявлено, що після гартування стійкість скла до дії кислоти зменшується, але зразки скла, гартовані контактним методом, є стійкіші, ніж зразки, гартовані повітрям. Показано, що із зростанням величини залишкових напружень від 1,1 до 2,6 пор/см кислотостійкість гартованих зразків скла зменшується. Вказано, що однією з причин зниження кислотостійкості гартованого скла може бути наявність поверхневого шару малої густини та відмінності в оксидному співвідношенні на поверхні вихідного та гартованих зразків.

Ключові слова: листове флоат-скло, гартування, кислотостійкість, хімічний склад.

The acid resistance of the initial and tempered float glass of 6 mm was investigated. Tempering was carried out by air and by the new energy-saving contact method. It was revealed that after tempering the glass resistance against acid decreases, but glass samples tempered by contact method are more stable than ones tempered by air. It is shown that with the growth of residual stresses from 1.1 to 2.6 pores/cm the acid resistance of tempered glass samples decreases. It was found that one of the reasons of acid resistance decrease of tempered glass may be the surface layer of low density and differences in the ratio of oxides on the surface of initial and tempered samples.

Key words: float glass, tempering, acid resistance, chemical composition.

Постановка проблеми. Гартування листового скла дає можливість значною мірою покращити екплуатаційні властивості і тим самим розширити сферу його використання. Завдяки гартуванню підвищуються міцність, ударна в'язкість і термостійкість виробів із скла [1, 2]. Однак наявність залишкових напружень на поверхні скла призводить до зниження його хімічної стійкості [3].

Для багатьох сфер застосування скляних виробів важливо враховувати зміни властивостей скла під дією різних чинників. Хоча скло є достатньо інертним матеріалом, але при тривалій експлуатації відбувається вимивання лужних оксидів з поверхневих шарів, що значною мірою погіршує оптичні властивості скла [4]. Відповідно, дослідження кислотостійкості гартованого скла дасть можливість оцінити стійкість і надійність виробів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним із важливих експлуатаційних показників скла є хімічна стійкість. Відомо, що ця властивість скла значною мірою залежить від теплового минулого, якості поверхні та хімічного складу скла [5, 7].

Однією з особливостей флоат-скла є те, що у процесі формування листа одна з поверхонь контактує з розтопленим оловом, а інша – із газовою атмосферою печі. Відповідно, властивості двох поверхонь певною мірою відрізняються [6]. Результати досліджень асиметрії хіміко-фізичних властивостей листового скла наведено у роботі [7], в якій вказано, що стійкість нижньої поверхні скла є більшою, ніж верхньої. Окрім того, у роботі зазначено, що гартування знижує хімічну стійкість скла. Однак відкритим питанням залишається пояснення причин зменшення хімічної стійкості гартованого скла та її зміна залежно від величини залишкових напружень.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Метою роботи є дослідження та порівняння хімічної стійкості скла, гартованого повітряним та новим енергоощадним контактним методом.

Експериментальна частина. Для проведення досліджень було використано зразки 6 мм листового флоат-скла розміром 25×50 мм. Хімічний склад зразків наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад зразків скла, мол %

Фірма-виробник	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O
Pilkington Glass Poland	70,1	0,6	0,1	9,3	6,2	0,2	13,5

Зразки скла гартували традиційним повітряним і новим енергоощадним контактним методом [8]. З метою одержання зразків із різною величиною залишкових напружень гартування проводили за різними режимами, які детально описано у роботі [9].

Кислотостійкість скла визначали, вимірюючи втрати маси одиниці площі поверхні скла після кип'ятіння у 6 Н розчині HCl протягом 3 год [10].

Густину скла вимірювали за допомогою методу вільного осадження (метод А. П. Галушкіна) [11]. Швидкість нагрівання термостата 0,25 град/хв.

Результати досліджень. Результати визначення кислотостійкості вихідного та гартованих зразків скла показали (рис. 1), що кислотостійкість вихідного скла є більшою, ніж гартованого. Причому із збільшенням величини залишкових напружень від 1,1 до 2,6 пор/см стійкість скла до дії кислоти зменшується. Однак зразки скла, гартовані контактним методом, є стійкіші до дії кислоти, ніж зразки, гартовані традиційним методом.

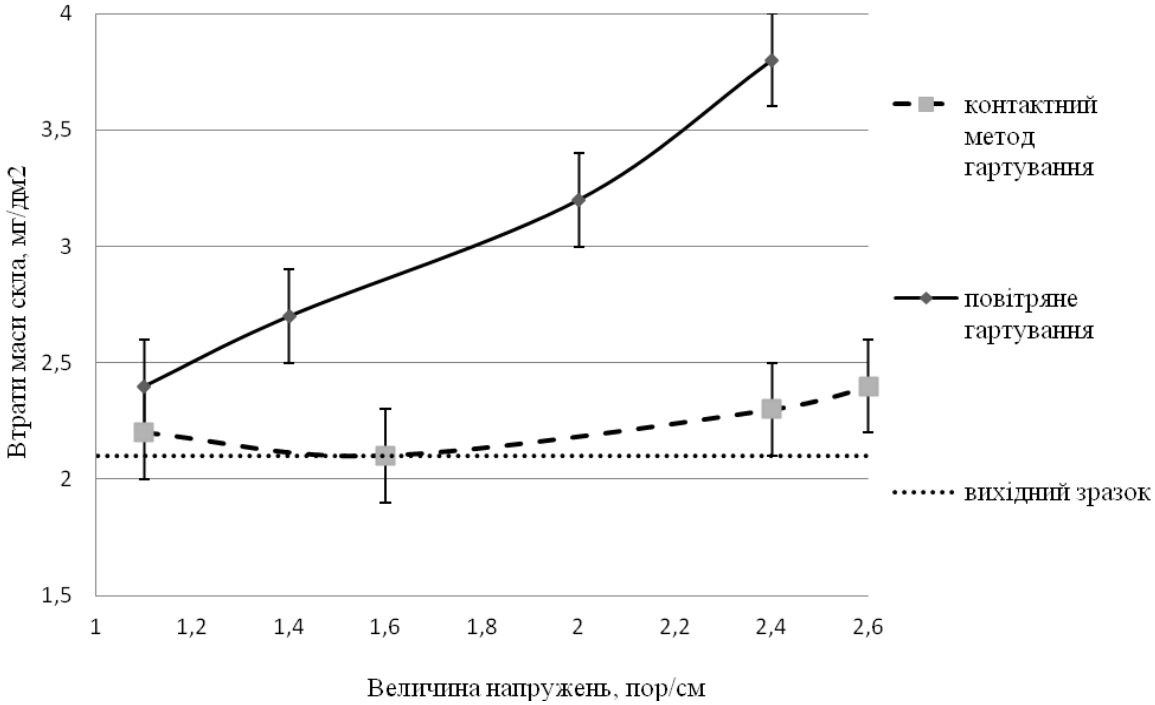

Рис. 1. Залежність кислотостійкості скла від величини залишкових напружень

З метою виявлення причини зменшення кислотостійкості гартованого скла визначали густину цих зразків скла. Результати показали, що вихідний зразок характеризується найбільшим значенням густини, яка становила 2505 кг/м^3. Густина обох гартованих зразків скла є меншою і дорівнює 2503 кг/м^3, що узгоджується із результатами, які одержав Р. Гардон [12]. Згідно з результатами його досліджень, вихідне скло характеризується найбільшим значенням густини, густина гартованого скла є меншою, ніж вихідного і її середнє значення зменшується із збільшенням ступеня

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

гартування. Окрім того, вона є різною за товщиною скла. На поверхні густина найбільша і поступово зменшується до середніх шарів. Такий характер пошарової зміни автор пояснює формою епюри залишкових напружень.

Однак, на відміну від досліджень Р. Гардона, при визначенні густини приповерхневого шару шляхом травлення у суміші плавикової і сульфатної кислот було виявлено, що на поверхні гартованого скла існує шар з дуже низьким значенням густини. Густина поверхневого шару вихідного скла товщиною 0,01 мм становить 2505 кг/м^3, для зразків гартованих контактним і повітряним методами ця густина є меншою і становить 2463 і 2438 кг/м^3 відповідно (табл. 2).

Таблиця 2

Значення густини листового флоат-скла

Зразок скла	Величина залишкових напружень, пор/см	Густина скла, кг/м^3	Густина поверхневого шару завтовшки 0,01 мм, кг/м^3
Вихідний	-	2505	2505
Гартований повітряним методом	2,0	2503	2438
Гартований контактним методом	2,0	2503	2463

З метою глибшого дослідження структури скла було проведено ЕВХ аналіз складу поверхні вихідного та гартованих зразків скла. Отримані результати показали (табл. 3), що хімічний склад поверхневого шару зразків скла є різний. У гартованих зразках вміст Na_2O є більший ніж у вихідному. Зменшення вмісту натрій оксиду на поверхні вихідного скла можна пояснити процесом його звітрювання. Натомість зростання його кількості на поверхні гартованих зразків може бути спричинене дифузією катіонів натрію з товщі скла в процесі термічного оброблення.

Таблиця 3

Хімічний склад поверхні листового флоат-скла

Елементи	Вихідний, мол%	Гартований повітряним методом 2,0 пор/см, мол %	Гартований контактним методом 2,0 пор/см, мол %
Na_2O	9,8	10,5	10,2
MgO	6,6	6,8	6,9
SiO_2	74,6	73,5	73,1
CaO	9,0	9,2	9,8

Аналізуючи одержані результати, можна припустити, що оскільки густина поверхневого шару скла завтовшки 0,01 мм у склі, гартованому контактним методом, є більшою на 25 кг/м^3 ніж у склі, гартованому повітрям, то і кислотостійкість цих зразків є більшою. Окрім того, ще одним фактором зниження хімічної стійкості є більший вміст оксиду натрію в поверхневому шарі скла, гартованого повітрям.

Висновки. У результаті гартування кислотостійкість гартованого скла зменшується. Із збільшенням величини залишкових напружень від 1,1 до 2,6 пор/см стійкість скла до дії кислоти зменшується. Однак зразки скла, гартовані контактним методом, є стійкіші до дії кислоти, ніж зразки, гартовані традиційним повітряним методом. Досліджуючи причини зниження кислотостійкості гартованого скла, виявили, що на поверхні гартованого скла існує шар завтовшки 0,01 мм із дуже малим значенням густини. ЕВХ аналіз складу поверхні вихідного та гартованого скла показав, що окрім зменшення густини поверхневого шару, змінюється і молярне співвідношення між оксидами. Відповідно, одним із пояснень зниження стійкості гартованого скла

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

є наявність поверхневого шару малої густини та збільшення вмісту Na_2O через його дифузію у поверхневі шари скла.

1. Жеплинський Т. Б., Дяківський С.І. Основи теорії і практики гартування скла. – Львів: Видавництво "Растр-7", 2011. – 112 с. 2. Ящишин Й. М., Вахула Я. І., Жеплинський Т. Б., Козій О. І. Технологія скла. У 3-х частинах. Ч.3. Технологія скляних виробів: підручник – Львів: Видавництво "Растр-7", 2011. – 416 с. 3. Термічне оброблення і напруження у склі: підручник / Дяківський С. І., Жеплинський Т. Б., Ящишин Й. М.; За ред. Ящишина Й. М. – Львів: Видавництво Нац. ун-ту "Львівська політехніка", 2003. – 196 с. 4. C. W. Sinton, W. C. La Course. Experimental survey of the chemical durability of commercial soda-lime-silicate glasses // Materials Research Bulletin 36, 2001. – p. 2471–2479. 5. Ящишин Й. М. Технологія скла у 3-х частинах: Ч. 1. Фізика і хімія скла: підручник. – Львів: Видавництво "Бескид Біт", 2008. – 204 с. 6. F. Lamouroux, N. Can, P.D. Townsend, B.W. Farmery, D. E. Hole. Ion beam analysis of float glass surface composition// Journal of Non-Crystalline Solids 212, 1997. – P. 232–242. 7. Солинов В. Ф., Темнякова Н. В., Зинина Е. П., Юнева Е. В. Водостойкость формовых поверхностей флоат-стекла// Стекло и керамика. – № 12, 2008. – С.3–5. 8. Патент на корисну модель № 57362. Спосіб гартування скла. Жеплинський Т.Б., Шеремета Р.М., Боровець З. І., Ковальчук М. М. 25.11.2009. Бюл. № 22, 2009. 9. T. Zheplynskyy, O. Serkiz, "Contact method of glass toughening", Glass International, Vol. 36, pp. 42-44, Jun. 2013. 10. Жеплинський Т. Б. Визначення хімічної стійкості скла. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 11 с. 11. Луцюк І. В., Жеплинський Т. Б., Вахула Я.І. Розрахунок і визначення густини скла. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2013. – 16 с. 12. Gordon R. Thermal Tempering of Glass // Glass: Scince and Tehnology. – New York, Vol. 5, 1980. – P. 68 – 74.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua