

ИОНООБМЕННОЕ УПРОЧНЕНИЕ ЛИСТОВЫХ СТЕКОЛ ТВЕРДОФАЗНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Упрочнение стекол широко применяется в технологии производства безопасного листового стекла, стеклопакетов, многослойного стекла, при изготовлении различных видов рассеивателей автомобильных фар, очковых, часовых, приборных стёкол и светофильтров, стекол для солнечных батарей, т.е. во всех случаях, где необходима высокая надежность.

На сегодняшний день для упрочнения стекла используют две группы методов:

– упрочнение стекла путем нейтрализации дефектов и повышения качества поверхности. Сюда относят механическую, огневую и химическую полировку, методы нанесения защитных пленок;

– упрочнение стекла путем создания сжимающих напряжений путем закалки или ионного обмена.

Основным недостатком способов упрочнения первой группы, является существенное снижение прочности стекол при повреждении поверхности стекла в результате механического или химического воздействия.

Среди способов второй группы воздушная закалка получила широкое распространение в производстве стеклоизделий, обладающих высокой прочностью, термостойкостью, сравнительно малой массой и «безопасным» характером разрушения. Однако, несмотря на сравнительную простоту и низкую стоимость, она малоэффективна при упрочнении тонких стекол (3 мм и менее) и вызывает изменения оптических характеристик стекла (появление «закалочных пятен»), а также деформацию изделий в ходе термообработки [1, 2].

Для упрочнения тонких стекол, стеклоизделий сложной конфигурации, в том числе полых и переменной толщины, для которых использование закалки малоэффективно, целесообразно применять низкотемпературное ионообменное упрочнение, которое в отличие от закалки позволяет обеспечить более высокое приращение прочности и отсутствие саморазрушения при хранении, царапании, резании, сверлении. Кроме того, поскольку остаточные сжимающие напряжения создаются при температурах ниже T_g , это позволяет исключить вязкую деформацию стеклоизделий при ионообменном упрочнении.

В настоящее время в Беларуси метод низкотемпературного ионного обмена применяют в производстве стекол для противоголов и

защитных очков. Ионообменное упрочнение в расплавах солей позволяет существенно повысить прочность и обеспечить требуемые эксплуатационные характеристики изделий [3]. Одним из перспективных направлений в области ионообменного упрочнения стекла является использование твердофазных реагентов, так как это позволяет создать технологию без использования крупногабаритных солевых ванн, со значительно меньшей энерго- и материалоемкостью и более высокой производительностью процесса по сравнению с традиционным методом упрочнения в расплавах солей. Упрочняющие реагенты могут быть нанесены на сформованную поверхность стекла перед стадией отжига (в результате чего отжиг изделий совмещается с упрочнением) или на холодные изделия с последующей термообработкой.

Для упрочнения листовых стекол твердофазными реагентами в работе были использованы нитрат калия KNO_3 , сульфат калия K_2SO_4 и хлорид калия KCl . Упрочняющие реагенты применялись, как в чистом виде, так и в различных соотношениях. Их наносили на поверхность листового стекла в виде суспензий и насыщенных водных растворов. Стекла упрочняли, проводя их обработку при температурах 400–500°C и времени выдержки 30–210 минут. Прочность стекла оценивали по значениям микротвердости, микропрочности, определенных на микротвердомере ПМТ-3 и ударной прочности, характеризуемой способностью стекла выдерживать падение стального шара по ГОСТ 10377.

С целью определения оптимального состава упрочняющих реагентов использовали метод математического планирования эксперимента. Оптимизация состава упрочняющего реагента проводилась в системе $\text{KNO}_3 : \text{K}_2\text{SO}_4 : \text{KCl}$ с использованием симплекс-решетчатых планов Шеффе. Вершины треугольника представляют собой объемное процентное содержание насыщенного водного раствора KNO_3 (x_1), K_2SO_4 (x_2) и KCl (x_3).

Результаты измерений микротвердости обработали на ЭВМ при помощи прикладной программы «Statistika».

Нанесение упрочняющих растворов показало, что смеси солей упрочняют стекло в большей мере, чем реагенты, состоящие из одного вида соли. Хорошие результаты показали тройные смеси солей.

Использование смесей позволило увеличить микротвердость обработанных стекол до значений 6100–7120 МПа. До упрочнения стекла имеют значения микротвердости 5400 МПа. Наибольшая степень упрочнения (7120 МПа) наблюдается при обработке тройной смесью $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--KCl}$ в течение 210 минут при 500°C. Макси-

мальной степени упрочнения при применении трехкомпонентной смеси солей соответствуют наибольшие значения напряжений сжатия, глубины сжатого слоя и содержания K_2O в поверхности стекла. При упрочнении стекла смесью солей при $500^\circ C$ количество ионов калия, продиффундировавших в стекло, больше, чем при использовании одной соли. При этом степень диффузии зависит от вида соли. Наибольшее содержание K_2O наблюдается при применении KNO_3 , наименьшее – при K_2SO_4 . Также на степень упрочнения стекла влияет температура обработки и изменение ее от 400 до $500^\circ C$ повышает микротвердость.

Выявлено, что при обработке листовых стекол смеси солей $KNO_3-K_2SO_4-KCl$ диффузия ионов K^+ осуществляется в узком поверхностном слое стекла, глубина которого не превышает $4,8-7$ мкм. Повышение времени и температуры обработки обуславливает значительный рост концентрации ионов калия в результате обмена $Na^+ \leftrightarrow K^+$ на глубине не более $1-2,5$ мкм, что, по-видимому, обусловлено уплотнением структуры поверхностного слоя и снижением коэффициента диффузии. Максимальная концентрация ионов K^+ ($9-10\%$) достигается в поверхностном слое стекла при температуре $500^\circ C$ и времени обработки 210 мин, что обуславливает возникновение высоких значений напряжений сжатия и прирост механической прочности стекла.

Оценка механической прочности на удар и термостойкости стекол показывает, что упрочненные реагентами стекла намного лучше выдерживают термические и механические нагрузки.

Таким образом, метод низкотемпературного ионного обмена позволяет значительно повысить физико-химические свойства листового стекла, обеспечив прирост механической прочности стекла в $2-3$ раза, термостойкости в $1,5$ раза и увеличение микротвердости на $24,2\%$ по сравнению с исходным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутаев А.М. Прочность стекла. Ионообменное упрочнение. Махачкала. ДГУ. 1997. 253 с.
2. Соболев Е.В. Ионный обмен в производстве стекла: сб. науч. ст. // Гос. науч.-исслед. Институт стекла. М., 1988. С. 3–4.
3. Павлюкевич Ю.Г., Кравчук А.П., Ермолаев А.А. // Материалы междунар. науч.-техн. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии». Минск. БГТУ. 2014. С. 78–81.