

Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук, доц.
А. П. Кравчук, канд. техн. наук, доц.
Е. Е. Трусова, канд. техн. наук, доц.
А. Н. Шиманская, канд. техн. наук, асс.
(БГТУ, г. Минск)

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАТОНКИХ ЛИСТОВЫХ СТЕКОЛ

В настоящее время ультратонкое листовое стекло находит применение при изготовлении изделий электронной техники (телевизоры, планшеты, смартфоны), в производстве стеклопакетов, солнечных батарей, многослойного безопасного стекла. Традиционной сферой его применения является изготовление предметных, часовых и покровных стекол.

Получение ультратонких листовых стекол следует рассматривать в непрерывной связи с возможностью их упрочнения. От решения этой проблемы зависит надежность службы стекла в изделиях и конструкциях, долговечность эксплуатации в быту и технике.

Упрочнение стекла может быть достигнуто термической (воздушной) и химической закалкой. Термическая закалка стекла толщиной менее 2 мм невозможна или малоэффективна, поскольку требует высоких исходных температур, что в свою очередь создает трудности, связанные с возможностью искривления стекла или повреждения поверхности. Для упрочнения стекол толщиной менее 2 мм применяют химические методы и, в частности, ионный обмен.

Метод ионного обмена позволяет в 3–6 раз повысить прочность стекла, сохраняя его прозрачность. Одновременно с увеличением прочности стекло и изделия из него приобретают повышенную химическую прочность, термостойкость и твердость поверхности.

Процесс ионообменного упрочнения целесообразно применять в случаях, когда недопустимо саморазрушение, ухудшение оптических свойств, плоскостности, когда требуется изготовление многослойной композиции высокой надежности.

Для проведения исследований по химическому модифицированию (упрочнению) поверхности ультратонких листовых стекол было выбрано листовое стекло, синтезированное в области составов, %: SiO₂ 72,8; Al₂O₃ 1,2; CaO 4,7–9,7; MgO 2,7; Na₂O 13,6–18,6; K₂O 0–5,0.

Для получения листового стекла использовали метод вертикального вытягивания вниз из щели, расположенной в дне выработочной камеры. Применяли лодочку трапециoidalной формы. Выработку

стекол организовывали таким образом, что вначале формовалась и охлаждалась середина ленты, а затем последовательно формовались и охлаждались борта ленты. Благодаря этому получали ленту стекла без сужения ее по ширине, так как силы поверхностного натяжения уравновешиваются силами смачивания формируемых позже краев ленты.

Устройство позволило обеспечить хорошее качество поверхности стекла, сопоставимое с характеристиками флоат-стекла.

Для повышения прочностных характеристик листовых стекол тонких номиналов в работе применяли химический метод упрочнения низкотемпературным ионным обменом в расплаве KNO_3 и смесей $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{CO}_3$ и $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--KCl}$.

В расплавах KNO_3 , $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{CO}_3$ и $\text{KNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--KCl}$ стекла обрабатывали при температуре $400\text{--}500^\circ\text{C}$ в течение $0,5\text{--}3,5$ часа. Выбор температуры ионообменного упрочнения обусловлен тем, что, с одной стороны, ее значение должно обеспечивать получение расплава солей, с другой стороны, температура расплава не должна быть выше, чем температура стеклования, чтобы не вызывать релаксацию напряжений, возникающих в результате диффузии ионов калия в поверхностный слой стекла.

В работе изучалось влияние параметров ионообменного упрочнения на глубину диффузионного слоя и величину физико-химических свойств стекол тонких номиналов.

Микроструктура и химический (элементный и оксидный) состав образцов исследовался с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOLJSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 JEOL (Япония).

Глубина диффузии ионов калия в поверхностный слой стекла показана на рисунке.

Выявлено, что при обработке стекол расплавами KNO_3 наблюдается резкий градиент напряжений по глубине сжатого слоя. Независимо от режимов обработки характер концентрационной зависимости K^+ является экспоненциальным. Диффузия ионов K^+ осуществляется в узком поверхностном слое стекла, глубина которого не превышает $10\text{--}15$ мкм.

Повышение времени и температуры обработки обуславливает значительный рост концентрации ионов калия в результате обмена $\text{Na}^+\leftrightarrow\text{K}^+$ на глубине не более $1\text{--}2,5$ мкм, что, по-видимому, обусловлено уплотнением структуры поверхностного слоя и снижением коэффициента диффузии.

Максимальная концентрация ионов K^+ , равная $10,6\%$, достигается в поверхностном слое стекла при температуре 500°C и времени обработки $3,5$ ч, что обуславливает возникновение высоких значения напряжений

сжатия и, как следствие, прирост механической прочности стекла в 2–3 раза и термостойкости в 1,5 раза по сравнению с исходным. Сравнительная оценка физико-химических свойств стекол до и после ионообменного химического упрочнения представлена в таблице.

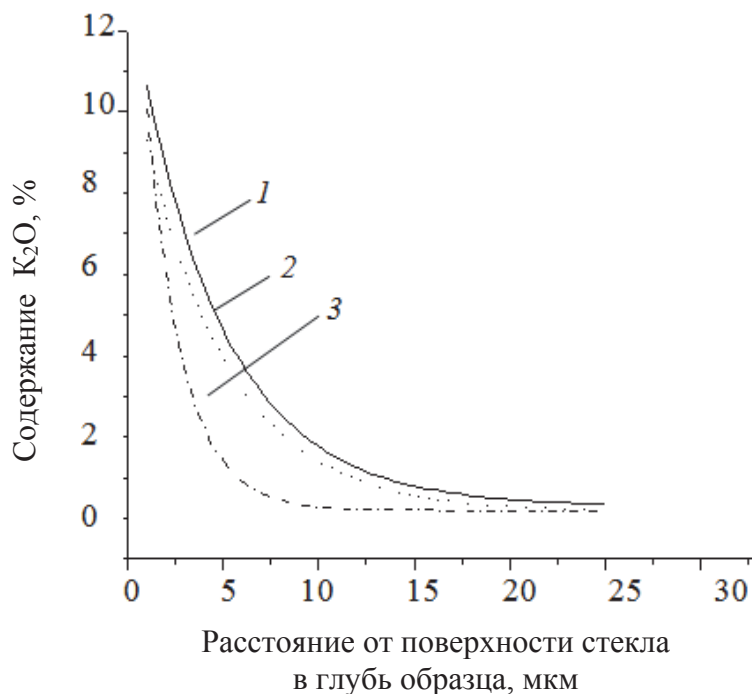


Рисунок – Изменение содержания K₂O в поверхностном слое стекла при его ионообменном упрочнении в течение 3,5 ч при температуре: 1 – 500°C; 2 – 450°C; 3 – 400°C

Анализ полученных данных показывает, что существенное влияние на свойства стекол тонких номиналов оказывает температура ионообменной обработки в расплаве KNO₃. Ее повышение до 500°C и времени обработки до 3,5 ч обеспечивают существенный прирост термостойкости (260°C), микротвердости (5710 МПа) и механической прочности стекол (коэффициент упрочнения 2,8).

Упрочнение стекол солями KNO₃–K₂SO₄–K₂CO₃ и KNO₃–K₂SO₄–KCl показало, что смеси солей упрочняют стекло в большей степени, чем реагенты, состоящие из одного вида соли; степень упрочнения и качество поверхности стекла зависит не только от температуры плавления солей, но и природы анионных групп NO₃⁻ и SO₄²⁻; CO₃²⁻. Обработка смесями позволяет повысить их прочность на 30 % и более.

Таким образом, рассмотренный в работе метод вертикального формования вниз характеризуется сравнительной простотой аппаратного оформления и может быть использован при получении ультратонкого листового стекла.

Физико-химические свойства стекол до и после химического упрочнения

Показатели	Исходное стекло	Стекло обработанное при температуре (выдержка 3,5 ч)		
		400°C	450°C	500°C
Глубина диффузного слоя, мкм	–	10–15		
Термическая стойкость, %	180	215	215–225	225–260
Микротвердость, МПа	4800	5350–5458	5350–5490	5380–5725
Прочность при симметричном изгибе, МПа	95	215–225	235–265	285–295
Коэффициент упрочнения при симметричном изгибе	–	2,1	2,35	2,85
Коэффициент упрочнения по прочности на удар	–	2,0	2,3	2,8

Значительно повысить физико-химические свойства листовых стекол тонких номиналов возможно путем низкотемпературного ионного обмена в расплавах KNO_3 , $KNO_3-K_2SO_4-K_2CO_3$ и $KNO_3-K_2SO_4-KCl$.

Одновременно с увеличением прочности ультратонкие стекла приобретают высокую прозрачность (за счет снижения толщины стекла), повышенную термостойкость и твердость поверхности, что существенно расширяет область их применения.