

Студ. А. Е. Деркач

Науч. рук. ст. преп. А. П. Кравчук

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СОРТОВЫХ СТЕКОЛ НА ПРОЦЕСС ИХ ИОНООБМЕННОГО УПРОЧНЕНИЯ В РАСПЛАВЕ KNO_3

В настоящее время на ОАО «Стеклозавод «Неман» выпускаются сортовые изделия из бесцветного натрий-кальций-силикатного стекла.

К бесцветным стеклам не предъявляются такие требования по показателю преломления и светопрозрачности, как к хрустальным [1, 2], но они должны быть достаточно термически устойчивы ($80\text{--}90^\circ\text{C}$), химически стойки (II–III гидролитический класс), температура размягчения их должна быть в пределах $550\text{--}580^\circ\text{C}$, а температурный коэффициент линейного расширения $(90\text{--}98)\cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$.

Механические свойства сортовых стекол так же являются важной характеристикой, поскольку обеспечивают возможность их длительной эксплуатации. Сортные стекла обладают низкой устойчивостью к ударным воздействиям, что обуславливает значительные потери изделий при их эксплуатации и транспортировке. В этой связи ведущие зарубежные фирмы («Argocor», «Vitrum») выпускают сортовую посуду из упрочненного стекла, считая более выгодным несколько увеличить затраты на ее производство, но в дальнейшем, заинтересовать потребителя повышенной прочностью (в 4–5 раз) стеклоизделий.

Для упрочнения сортовых стеклоизделий, многие из которых являются полыми и характеризуются сложной конфигурацией, особый интерес представляет метод низкотемпературного ионообменного упрочнения, поскольку высокое приращение прочности, отсутствие саморазрушения изделий при хранении и царапании и необходимости в сложном аппаратном оформлении [3].

Целью настоящей работы является разработка составов стекол для упрочненной сортовой посуды методом низкотемпературного ионного обмена.

Сортные стекла, предназначенные для ионообменного упрочнения должны отвечать следующим требованиям:

- иметь удовлетворительные варочные и выработочные характеристики и приемлемую стоимость;
- обладать необходимым оптическими, физико-химическими, термическим и другими свойствами;

– содержать в достаточном количестве подвижные противоионы A^+ , способные обмениваться на ионы большего радиуса B^+ из внешнего ионного источника;

– обладать высоким коэффициентом взаимодиффузии ионов A^+ и B^+ .

Этим требованиям отвечают стекла, составы которых находятся в области системы $Na_2O-K_2O-CaO-SiO_2$, ограниченной содержанием, мас. %: SiO_2 72,0–76,0, Na_2O 13,5–17,5, CaO 8,5–12,5 (серия 1). Для улучшения их оптических и технологических характеристик в составы вводился K_2O в количестве 2 мас. %.

Синтез опытных стекол осуществлялся в фарфоровых тиглях в газовой стекловаренной печи при температуре 1450 °С с выдержкой 1 ч. Визуальная оценка полученных образцов показала, что минимальным количеством газовых включений характеризуются стекла, содержащие 12,5 мас. % оксида CaO . Это обусловлено тем, что CaO снижает высокотемпературную вязкость стекла и способствует получению хорошо проваренной стекломассы.

Изучена кристаллизационная способность опытных стекол методом градиентной кристаллизации. Наиболее устойчивыми к расстекловыванию являются опытные стекла, содержащие менее 9 мас. % CaO .

По своим свойствам опытные стекла приближаются к сортовым стеклам традиционных составов. Присутствие повышенного количества оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в составах стекол обуславливает их низкие значения микротвердости ($H=4350-4780$ МПа) и водостойкости, высокий ТКЛР ($\alpha=85,0-101,2 \cdot 10^{-7} K^{-1}$).

Для упрочнения образцы опытных стекол подвергали ионообменной низкотемпературной обработке в расплаве KNO_3 при температуре 450 °С (выдержка 3,5 ч), после чего определяли их микротвердость и механическую прочность (оценивалась по высоте падения шара массой 120 г, при которой наблюдается разрушение образца).

Микротвердость опытных стекол в результате обработки в расплаве KNO_3 увеличивается на 300–500 МПа, механическая прочность – в 2–2,5 раза в сравнении с исходными стеклами. Это объясняется тем, что при обработке происходит ионный обмен в поверхностном слое стекла $Na^+ \leftrightarrow K^+$. Ионы K^+ замещают ионы Na^+ , при этом полости кремнекислородного каркаса в структуре стекла уменьшаются и структурная сетка поверхностного слоя стекла уплотняется на глубину сжатого слоя. Возникновение напряжений сжатия в поверхностном слое стекол обуславливает рост микротвердости стекол и особенно механической прочности. С помощью системы микрозондового анализа сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM–

5610 L установлено, что глубина диффузии ионов K^+ в зависимости от химического состава изменяется незначительно и для всех стекол при обработке в расплаве KNO_3 в течение 3,5 ч не превышает 10–15 мкм. Исследования показали, что наиболее существенный эффект прироста механической прочности получен у стекла с максимальным содержанием Na_2O 17,5 мас.%, что обеспечивает в результате ионообменной обработки высокую концентрацию ионов K^+ в поверхностном слое стекла и увеличение толщины сжатого слоя, вследствие повышения глубины диффузии ионов K^+ .

Таким образом, установлено, что в составах опытных стекол целесообразно увеличивать содержание Na_2O . В этой связи проведены исследования второй серии стекол в системе $Na_2O-CaO-SiO_2$, ограниченной содержанием, мас. %: SiO_2 72,0–76,0, Na_2O 15,5–19,5, CaO 8,5–12,5, в которой оксид K_2O был полностью замещен на Na_2O .

Все опытные стекла проварились и удовлетворительно осветлились при температуре варки 1450 °С. При изучении кристаллизационной способности в температурном интервале 710–1000 °С выявлено, что у всех стекол наблюдается поверхностная пленка.

Плотность, ТКЛР и микротвердость опытных стекол второй серии незначительно отличаются от стекол, содержащих K_2O , и изменяются в интервале 2440–2489 кг/м³; $(83,7-103,9) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, 5020–5260 МПа и вполне характерны для сортовых стекол.

В результате исследования механических свойств стекол второй серии установлено, что их обработка в расплаве нитрата калия при температуре 450 °С с выдержкой 3,5 ч обеспечивает повышенные микротвердость (5170–5490 МПа) и механическую прочность при ударе (0,7–1,2 м). Наибольший эффект достигается для стекол, содержащих максимальное количество CaO . Хотя известно, что замещение оксидов щелочных металлов на щелочноземельные отрицательно сказывается на коэффициенте взаимодиффузии K^+ и Na^+ . Однако при упрочнении стекол существенным является не только концентрация K^+ в поверхностном слое стекла и глубина его диффузии, но и величина напряжений сжатия. Если температура обработки близка или выше, чем температура стеклования, происходит релаксация напряжений в стекле, что наблюдается для стекол 2 серии, содержащих минимальное количество CaO .

На основе полученных данных осуществлен выбор состава стекла для дальнейших исследований, мас. %: SiO_2 – 72,0, Na_2O – 19,5, CaO – 8,5, который модифицировался путем введения Al_2O_3 в количестве 1,0– 4,0 мас. % взамен SiO_2 . Использование, такого компонента как Al_2O_3 является целесообразным, поскольку данный оксид повышает устойчивость к кристаллизации, понижает ТКЛР, а также обеспе-

чивает высокую микротвердость стекол [2]. С другой стороны, ввиду его высокой тугоплавкости и увеличении кристаллизационной способности при введении более 4 мас. %, содержание Al_2O_3 в стеклах должно быть ограничено. Следует отметить, что оксид Al_2O_3 положительно сказывается на подвижности ионов щелочных металлов в структуре стекла, причем, что особенно важно, уменьшается степень релаксации напряжений сжатия, возникающих при ионообменной обработке.

При определении кристаллизационной способности в интервале температур 600–1000 °С синтезированных стекол выявлено, что замещение SiO_2 на Al_2O_3 до 4 мас.% в составах опытных стекол обеспечивает повышение устойчивости стеклообразного состояния.

Значения физико-химических свойств стекол, в которых SiO_2 замещали на Al_2O_3 изменяются в лучшую сторону. Снижается ТКЛР до $(98-100,4) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, увеличивается микротвердость до 5290–5740 МПа и химическая устойчивость опытных стекол.

После низкотемпературного ионного упрочнения в расплаве KNO_3 при температуре 450 °С (выдержка 2 ч) механические свойства стекол повысились. Микротвердость возросла до 5340–6100 МПа, механическая прочность при ударе до 0,8–1,4 м. Особенно достигаемый эффект заметен для стекол, содержащих максимальное количество 4 мас.% Al_2O_3 .

Таким образом, на основе полученных данных осуществлен выбор стекла оптимального состава, которое может быть использовано для производства упрочненной сортовой посуды, обладает приемлемыми технологическими характеристиками и следующими свойствами: плотность – 2484 кг/м³; ТКЛР – $96 \cdot 10^{-7} K^{-1}$; химическая устойчивость – III гидролитический класс; микротвердость и механическая прочность при ударе обработанных стекол в расплаве KNO_3 составили соответственно 6100 МПа и 1,4 м.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Гулоян, Ю.А. Технология стекла и стеклоизделий / Ю.А. Гулоян. – М.: Стройиздат, 2003. – 480 с.
- 2 Павлушкин, Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
- 3 Бутаев, А.М. Прочность стекла. Ионообменное упрочнение / Бутаев А.М. – Махачкала: ДГУ, 1997. – 253 с.