

О.І. Козій*, Я.І. Вахула**, М.В. Гончар**
Національний університет “Львівська політехніка”,
*кафедра техногенно-екологічної безпеки,
**кафедра хімічної технології силікатів

ОДЕРЖАННЯ ЗАХИСНИХ СКЛОПОДІБНИХ ПЛІВОК НА ФОСФАТНОМУ СКЛІ

© Козій О.І., Вахула Я.І., Гончар М.В., 2007

Обґрунтовано вибір склотвірної системи і склади склоподібних олов'яно-фосфатних захисних плівок для фосфатного скла. Вибрано метод одержання тонких плівок за розчиноюю технологією та компоненти склотвірних колоїдних олов'янофосфатних розчинів.

Glassforming system and vitreous protective film's compositions are ground on phosphate glass surface by solution technology. Stannous phosphate glassforming solution's components are investigated.

Постановка проблеми. Фосфатне скло широко застосовують в оптичному приладобудуванні, оскільки воно має особливі оптичні характеристики, високу оптичну прозорість і однорідність. Фосфатна матриця слугує основою для створення низки матеріалів оптичного призначення. Проте поверхня фосфатного скла гідрофільна, вона активно зволожується і тьмяніє навіть у порівняно сухому середовищі, тому потребує спеціального захисту.

Для збереження основних оптичних характеристик фосфатного скла на його поверхні можуть бути створені оптично прозорі захисні склоподібні тонкі покриття, що не спричиняють змін основних оптичних параметрів скла. Підвищення фізико-хімічних властивостей поверхні дає можливість розширити сферу застосування фосфатного скла і виробів з нього.

Для підвищення експлуатаційних властивостей фосфатного скла, насамперед його хімічної стійкості, можна використовувати оксиди олова, як компоненти покриттів поверхні різних матеріалів. Оксид олова віддавна застосовують у технології скла для модифікування його структури та зміни властивостей. Так, оксидноолов'яні плівки на поверхні скла можуть мати різне функціональне призначення: захисне (антикорозійне), оптичне (світловідбивне), електропровідне.

Склом-підкладом для захисних покриттів, як правило, є силікатне скло. У виробництві скляної тари, наприклад, широко застосовують захисні оксидноолов'яні покриття, що підвищують її хімічну стійкість та механічну міцність.

Склоподібне захисне тонкошарове покриття (плівка) на поверхні фосфатного скла повинно відповідати певним вимогам. Хімічна стійкість та механічна міцність мають перевищувати аналогічні властивості скла-підкладу; температура формування плівки має бути нижчою за температуру початку пом'якшення підкладу; плівка не повинна змінювати оптичних характеристик скла-підкладу. Тому для підвищення корозійної стійкості фосфатного скла доцільно одержати на його поверхні тонке хімічно стійке покриття, яке не впливатиме на оптичні властивості скла-підкладу. Таке покриття має бути оптично прозорим (склоподібним), мати малу рівномірну товщину і високу однорідність та суцільність, тобто бути у вигляді плівки.

Для запобігання відшаровування і розтріскування захисної плівки від поверхні гігроскопічного фосфатного скла її склад має бути близьким за складом до підкладу, тобто, формуватись на основі фосфатної матриці.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Природа хімічної стійкості фосфатного скла істотно відрізняється від силікатного: структурний каркас у силікатному склі є найбільш хімічно стійкою, а в фосфатному – найменш хімічно стійкою складовою скла. Задовільна хімічна стійкість фосфатного скла досягається введенням оксидів-модифікаторів, що зміцнюють його структуру.

Найбільш хімічно стійкі скла одержано в метафосфатних системах з дво- і тривалентними катіонами-модифікаторами, серед яких найбільш хімічно стійкими є оксиди барію і алюмінію [7].

Завдяки хімічній природі самого олова, його певній хімічній пасивності оксидноолов'яні покриття на поверхні скла стійкі до дії води і водних розчинів, а також лугів і кислот навіть при підвищених температурах [1, 3, 4].

Останнім часом з'явився інтерес до оксиду олова як до компоненту оптичного і іншого прозорого скла. Встановлено [4, 5], що введення SnO в фосфатне скло значно підвищує його хімічну стійкість. Зокрема, досліджено оптимальне співвідношення P/Sn в складі скла (максимуми на кривих температури початку пом'якшення, вязкості, хімічної стійкості). Цей ефект пов'язують з заміною частини зв'язків P-O-P на зв'язки P-O-Sn в структурі скла. Оскільки катіон Sn^{2+} володіє високою силою поляризації, він утворює з киснем міцніші зв'язки порівняно з іншими двозарядними катіонами. Так, при близькому іонному радіусі катіонів барію і олова енергія іонізації зв'язку катіона барію становить 5,31 еВ, а олова – 7,34 еВ [6].

Введення оксиду олова в фосфатне скло в невеликих кількостях (3–5% мол.) дає змогу покращити його хімічну стійкість без зміни його кристалізаційної здатності [5].

Під час одержання тонких плівок різного складу на поверхні скла існує ймовірність розширення традиційних областей склоутворення в оксидних системах, що дає можливість одержати скло з заданими властивостями за новими технологіями.

Практично не досліджені бінарні склотвірні системи на основі оксиду олова, за винятком силікатної, недостатньо вивчено структурні особливості і властивості олововмісного скла. Окремі відомості, одержані при синтезі електропровідних оксидноолов'яних покриттів, свідчать про зміцнення структури, підвищення показника заломлення і хімічної стійкості силікатного скла із збільшенням вмісту оксиду олова.

Об'єкт досліджень. У дослідженні як скло-підклад використано лазерне барієвофосфатне неодимове скло метафосфатного складу (молекулярне співвідношення $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{BaO}=1$) з незначним вмістом Al_2O_3 , K_2O , V_2O_5 для надання певних оптичних характеристик. Серед усіх типів метафосфатного скла систем $\text{Me}^{\text{I}}\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ і $\text{Me}^{\text{II}}\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ саме барієвофосфатне характеризується найвищими експлуатаційними властивостями, проте і воно не задовольняє вимоги хімічної стійкості і термічної міцності. Температура початку його пом'якшення становить близько 450°C , термічний коефіцієнт лінійного розширення становить $105 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$.

Результати досліджень.

Вибір складу склотвірної системи захисної плівки. Відомо [8], що найвищими захисними властивостями володіють силікатні плівки, температура формування яких (вище 500°C) не дозволяє застосувати їх для фосфатного підкладу, який починає пом'якшуватись близько 450°C . Навіть змішані фосфатно-силікатні плівки мають високу температуру формування завдяки силікатному компоненту. Крім того, велика різниця температурних коефіцієнтів лінійного розширення фосфатної і силікатної матриці (більше $20 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$), очевидно, спричинятиме розтріскування плівки.

Враховуючи вищезначені вимоги, склотвірником плівки вибрано оксид фосфору. Для утворення метафосфатної системи доцільно ввести як модифікатор оксид олова – найбільш хімічно стійкий оксид з групи $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$. Варто зауважити, що олово як елемент змінної валентності може перебувати у складі скла в двох оксидних формах: Sn (II) – як модифікатор (іонний зв'язок Sn-O) та Sn (IV) як елемент каркасу скла (тетраedr $[\text{SnO}_4]$). При значному вмісті оксиду олова в складі скла і в оксидних умовах його синтезу існує ймовірність переходу частини SnO в SnO_2 з утворенням змішаної олов'янофосфатної матриці скла. Тому від вмісту оксиду олова (тобто, співвідношення P/Sn) і його структурної ролі будуть залежати властивості одержаного покриття.

Отже, базовою склотвірною системою захисного склоподібного покриття на поверхні барієвофосфатного скла вибрано бінарну систему SnO-P₂O₅.

Вибір складів склоподібної захисної плівки на фосфатному склі. Під час дослідження областей склоутворення бінарних систем $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ дослідниками Ризької школи [7] встановлено,

що таке скло має вищу кристалізаційну здатність порівняно з системами $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, особливо при високому вмісті $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$. У метафосфатних складах ($\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Me}^{\text{II}}\text{O}=1$) кристалізаційна здатність скла максимальна, тому при наближенні вмісту $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ до 50 мол.% зменшується ймовірність одержання прозорого скла. Беручи до уваги те, що найменша здатність до кристалізації в склах подвійної системи спостерігається при молекулярному співвідношенні $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 0,2 : 0,4$, для одержання олов'янофосфатних склоподібних покриттів вибираємо склади системи $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ в таких співвідношеннях.

Склади склоподібних олов'янофосфатних плівок

Номер складу плівки	Вміст оксидів, мол. %		Співвідношення $\text{SnO} : \text{P}_2\text{O}_5$
	SnO	P_2O_5	
1	18	82	0.2
2	24	76	0.3
3	29	71	0.4
4	50	50	1,0

Вибір технології одержання склоподібних олов'янофосфатних плівок. Захисні склоподібні плівкові покриття на склі можна одержати різними способами. Найпоширеніша золь-гель технологія, яка полягає в поетапному перетворенні розчинених сполук у вигляді золю до стану гелю з подальшою термообробкою для утворення скла. Крім того, використовують проміжний етап – істинні чи колоїдні розчини як сировинну суміш для одержання скла. Ці методи мають перевагу завдяки активації хімічних процесів у сировинній суміші, які відбуваються на молекулярному чи колоїдному рівні: підвищується дисперсність реагуючих частинок, збільшується щільність контакту між ними. При цьому значно знижується температура синтезу склоподібного покриття, а в отриманому склі відсутні вади технологічного походження, властиві традиційній технології. Тому висока якість захисної плівки (однорідність, суцільність, рівномірність товщини) може бути забезпечена високооднорідною сировинною сумішшю – розчином або гелем.

Золь-гель метод використовують для розчинів, схильних до гелеутворення. У цьому разі (олов'янофосфатна система) сполуки фосфору і олова не мають здатності до гелеутворення, тому для одержання склоподібних плівок може бути використана сировинна суміш у вигляді розчинів (розчинова технологія).

Одержання скла зі склотвірних колоїдних розчинів (СКР) ґрунтується на використанні компонентів, що не коагулюють і не утворюють осаду як окремо, так і в суміші. СКР (сировинну суміш) рівномірно наносять (як правило, розпиленням) на попередньо нагрітий підклад, внаслідок чого відбуваються процеси випаровування води, термічного розкладу компонентів і утворення активованої суміші оксидів у вигляді тонкого шару порошку. Товщину цього шару і, відповідно, склоподібної плівки можна регулювати температурою підкладу і тривалістю напилення. Метод напилення СКР дає змогу одержати плівки на виробі будь-якої конфігурації.

Вибір компонентів олов'янофосфатних склотвірних колоїдних розчинів. До компонентів СКР висувуються такі вимоги: висока розчинність у воді і органічних полярних рідинах, тривале зберігання розчину без утворення дисперсних частинок (осаду), термічний розклад з утворенням оксиду. Цим умовам задовольняють як неорганічні, так і органічні сполуки, а використання органічних розчинників прискорює процеси випаровування і формування однорідної сухої сировинної суміші на поверхні нагрітого підкладу.

Готовий СКР повинен бути стабільним, тобто придатним до нанесення на підклад протягом тривалого часу, а концентрація – високою для отримання плівки заданої товщини.

Для приготування розчину, який містить як склотвірник фосфорний ангідрид, використовують концентровану ортофосфорну кислоту або найбільш розчинні її амонійні солі. Фосфатні розчини, на відміну від силікатних, можуть зберігатися в герметично закритій посудині

дуже довго. Фосфатні розчини не містять колоїдних складників, тому в них не відбувається гелеутворення під час зберігання. Приготування фосфатного розчину значно полегшується тим, що у разі злиття інших компонентів з розчином фосфатної кислоти переважно осад не випадає. Тому для приготування олов'янофосфатних СКР як фосфатний компонент використовували концентровану ортофосфатну кислоту.

Як відомо [8], для нанесення плівок SnO_2 на поверхню скла використовують пару SnCl_4 , яка утворює у разі контакту з гарячою поверхнею скла SnO_2 . При цьому використовують реакцію гідролізу сполук олова, в основному хлоридів, що схильні до гідролізу в силу своєї хімічної природи. Для введення SnO до складу склоподібної плівки використано хлорид двовалентного олова SnCl_2 , який утворює висококонцентрований насичений водний розчин.

Необхідно зазначити, що в концентрованому розчині дихлориду олова гідроліз відбувається дуже повільно, з часом в ньому випадає осад, тому доцільно використовувати розбавлені розчини SnCl_2 , які є стабільнішими і одноріднішими.

Висновки. Для підвищення експлуатаційних властивостей (насамперед хімічної стійкості) фосфатного скла і збереження при цьому основних оптичних характеристик на його поверхні можуть бути створені оптично прозорі захисні склоподібні тонкі покриття (плівки), що не спричиняють змін основних оптичних параметрів скла. Для цього можуть бути використані оксиди олова як компоненти захисних плівок, а склад склоподібної плівки має бути близьким за природою до скла-підкладу. Таким умовам відповідає базова бінарна олов'янофосфатна склотвірна система. Склоподібні плівки малої товщини повинні мати високу суцільність, однорідність і прозорість, тому найбільш технологічно доцільним є їхній синтез з колоїдних склотвірних розчинів. Як компоненти таких розчинів доцільно використовувати концентровану ортофосфатну кислоту і дихлорид олова.

1. Show C.M., Shelby J.E. *The effect of stannous oxide on the properties of stannous fluorophosphate glasses* / *Phys. and Chem. Glasses*, 1988.-29.-N3.- P.87-90. 2. Wartenberg E.W., Ackermann P.W. *Electrical and mechanical properties of quenched SnO_2 films on glass substrates* / *Glastechn. Ber.*, 1988.-1988.-61.-N9/-256-2 3. Liang W., Cheng J. *Improvement of hydrophobicity of phosphate optical glass by a silane surface coating* / *Glass Technol.*, 2001, 42.- N1.- 36-38. 4. Hazuki N., Masahide T., Takashi U., Tashinobu Y. *Preparation, properties and structure of organic-inorganic hybrid low-melting glasses* / *19 Int. Cong. on Glass, Edinburgh, 2001. Vol.2./ Soc. Glass Technol.*, 2001. – C 1/62- C 1/63. 5. Guorong C., Yongdan D., Marino A.E., Gregg L.L., Arrasmith S.R., Jacobs S.D. *Effect of SnO on chemical durability of phosphate glass* // *19 Int. Cong. on Glass, Edinburgh, 2001. Vol.2./ Soc. Glass Technol.*, 2001.- F 5/2 – F 5/3. 6. Аппен А. А. *Химия стекла*. 7. Щеглова З. Н., Дурандина Р. Е., Хельт Т. Н. *Исследование кристаллизации фосфатных стеклов простых систем. // Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол. Тез. докл. Всес. конф. – Рига, 1985. – 55 с.* 8. Дмитрик І.С. *Основи проектування та синтезу тонкошарових склопокрить з використанням розчинової технології. Дис. .. канд. техн. наук. – Львів, 2000. – 172 с.*