

**КОНЦЕНТРАЦІЙНІ ПРОФІЛІ КАТІОНІВ НАТРІЮ ТА ОЛОВА
В ПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ ЛИСТОВОГО ФЛОАТ-СКЛА**

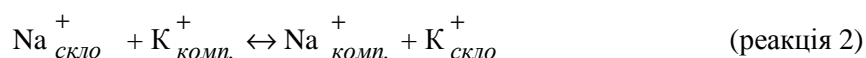
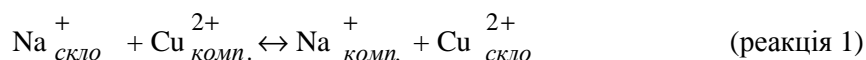
© Яртись А.А., Яцишин Й.М., 2005

Досліджено дифузійні процеси катіонів олова та натрію під час термічної обробки композицій на основі системи $K_2SO_4-CuSO_4$ в поверхневих шарах листового флоат-скла та його змочувальну здатність.

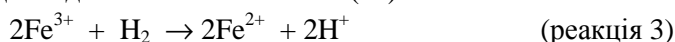
In work are investigated diffusion processes ions sodium and tin at thermal processing compositions on the basis system $K_2SO_4-CuSO_4$ in superficial layers float-glass and there hydrophilic properties.

Постановка проблеми. Створення в поверхневих шарах скла, за енергоощадною технологією заданої широкої гами забарвлення, становить важливий науковий і практичний інтерес для встановлення структури поверхні та експлуатаційних властивостей скляних виробів. В основу такого процесу покладено технологію термічної обробки евтектичних композицій системи $K_2SO_4-CuSO_4$ нанесених на поверхню скла.

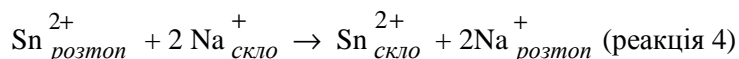
Аналіз останніх досліджень та публікацій. Згідно з даними [1], під час термообробки нанесених на поверхню скла композицій в інтервалі температур, близьких до температури пом'якшення, дифузія описується реакціями:



Згідно з моделлю [2] дифузії олова в поверхню скла під час флоат процесу формування концентраційних профілів олова відбувається внаслідок проникнення водню із захисної атмосфери в скло. Механізм формування концентраційного профілю олова відбувається в кілька стадій. На першій проходить взаємодія водню з катіонами заліза(III):



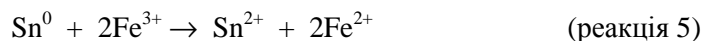
У результаті чого на поверхні та в матриці флоат-скла утворюються катіони водню H^{+} . На наступній стадії на поверхні скла відбувається взаємодія катіонів олова та натрію:



Методи досліджень та матеріали. Дифузійні процеси, що відбуваються під час термообробки композицій, нанесених на поверхню флоат-скла, досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа – аналізатора ICIDS – 130С для композицій складу $K_2SO_4 - 78-28 \%$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O - 22-72 \%$ з співвідношенням до наповнювача (каоліну) 2:1 із витримкою 30 хв, за максимальної температури 600 °С. Кут змочування визначали за допомогою катарометра. Композицію наносили на обидві поверхні – на ту, що мала контакт з розтопом олова, і на поверхню із захисною атмосферою.

Результати досліджень. Впровадження олова в поверхню, що мала контакт з розтопом скла, підтверджено результатами рентгенівського мікрозондового аналізу (рис. 1). У поверхні флоат-скла, що мала контакт із захисною атмосферою, присутність олова не зафіксовано. Одержані концентраційні профілі натрію, які зображено на рис. 2, вказують на значну різницю у хімічному складі між поверхнями флоат-скла.

Запропонований Kudo Masahiro механізм дифузії олова в поверхню флоат скла не описує стадію утворення катіонів олова, адже вони відсутні в розтопі. На нашу думку цей процес може відбуватися за такою схемою. На поверхні розділу скло–розтоп олова проходить відновлення катіонів заліза:



І лише після проходження цієї реакції можливий процес взаємодифузії катіонів олова та натрію (реакція 4), в результаті якої утворюється збагачений оловом шар скла, завглибшки до 30 мкм (рис. 1).

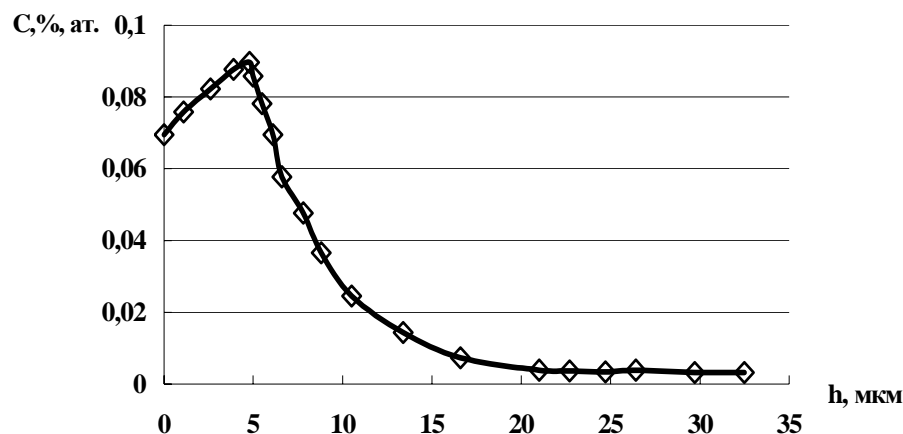


Рис. 1. Концентраційний профіль олова, у поверхні листового флоат-скла, що мала контакт із розтопом олова

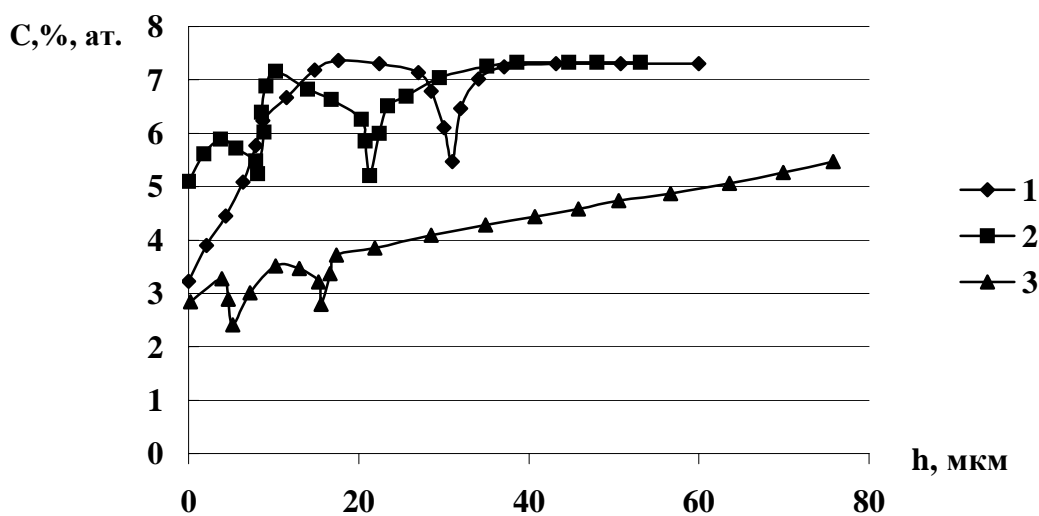


Рис. 2. Концентраційні профілі катіонів натрію:
1 – для поверхні, що мала контакт із захисною атмосферою, 2 – з розтопом олова,
3 – після термообробки композиції (30 хв) на поверхні, що мала контакт із розтопом олова

Таким чином процес збагачення поверхні скла йонами олова складний і багатоступеневий. Він містить три окисно-відновні реакції, які можуть відбуватися циклічно, та дифузійну катіонів олова в поверхню скла. Визначальними факторами, які впливають на цей процес, є вміст у склі тривалентного заліза та вміст водню у склі, джерелом якого є захисна атмосфера. Вміст заліза в склі не може бути достатньо регульованим, бо залежить від забруднень сировинних матеріалів.

Згідно з технологічним регламентом процес формування стрічки флоат-скла відбувається в температурному інтервалі 600–1000 °С. За цих умов з поверхні скла, що має контакт із захисною

атмосферою (96 % N_2 і 4 % H_2), відбувається емісія йонів натрію (Na^+). Враховуючи умови електронейтральності скла, негативний заряд, що утворюється під час емісії, повинен бути компенсований додатними частинками. У нашому випадку це катіони водню, які утворюються в склі в результаті перебігу окисно-відновних процесів (реак. 3). Тому вакансії, на яких перебували іони натрію, займають катіони водню. Такий хід процесу підтверджено результатами рентгенівського аналізу поверхні скла. Вміст натрію на поверхні, що мала контакт з розтопом олова, значно вищий і становить 5,1 ат. % (рис. 1). Поверхня, що мала контакт із захисною атмосферою, збіднена на іони натрію – їх вміст становить 3,2 ат. % Отже, різниця між цими значеннями 1,9 ат. % може припадати на катіони водню, які є значно рухливіші від катіонів натрію. Тому процеси взаємодифузії між композицією та поверхнею листового флоат-скла повинні відбуватися глибше до товщини мкм. Це підтверджується значеннями коефіцієнта дифузії K_d для катіонів міді в поверхню, що мала контакт з розтопом олова та захисною атмосферою, які дорівнюють $5,3 \cdot 10^{-11}$ та $19,2 \cdot 10^{-11}$ cm^2/s . Коефіцієнти дифузії визначені для композиції дифузанта із співвідношенням кількості міді до калію = 1:2,9 (моль) та витримкою 30 хв за температури 600 °C .

У результаті термічної обробки композицій системи $K_2SO_4-CuSO_4$ нанесених на поверхню листового флоат-скла, що мала попередній контакт із захисною атмосферою отримані зразки скла жовто-зеленого, а для поверхні, що мала контакт із розтопом олова, червоний кольору. Для підтвердження запропонованого механізму взаємодифузії між композицією та катіонами натрію, що змінюють структуру поверхневих шарів флоат-скла, визначено кут змочування цих поверхонь листового флоат-скла (рис. 3). Видно, що характер залежності для обох поверхонь є подібний, а кут змочування пропорційно зростає із зростанням кількості сульфату міді у композиції. Однак зростання кута змочування для поверхні, що мала контакт із захисною атмосферою, відбувається різкіше.

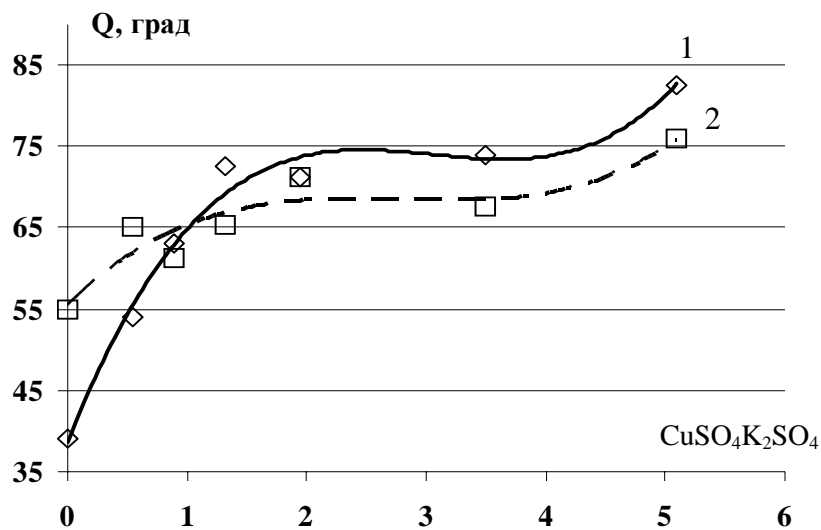


Рис. 3. Залежність кута змочування від складу композиції за температури термообробки 600 °C і часі 30 хв:

1 – поверхня, що мала контакт із захисною атмосферою, 2 – із розтопом олова

Це очевидно в першу чергу пов'язано з хімічним складом поверхні вихідного, не обробленого листового флоат-скла. Кут змочування поверхні, що мала контакт із захисною атмосферою 39 град. в 1,4 раза менший, ніж для поверхні, що мала контакт із розтопом олова 55 град. Цей факт підтверджує присутність у складі поверхневих шарів поверхні листового флоат-скла, що мала контакт із захисною атмосферою катіонів водню.

Висновок. Під час формування листового флоат-скла відбувається ряд окисно-відновних процесів, які приводять до формування у поверхневих шарах концентраційних профілей, з одного боку, катіонів олова, а з іншого, катіонів водню. Термічна обробка листового флоат-скла з композиціями

системи $K_2SO_4-CuSO_4$, що нанесені на його поверхню, приводить до взаємодифузії катіонів міді та калію з катіонами натрію скла, що супроводжується зміною гідрофобності поверхні натрію.

1. Takeda S., Yamamoto K., Matsumoto K., *Coloration due to colloidal Ag particles formed in float glass* // *J. of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – 265. – P. 133–142. 2. Yasuo Hayashi, Matsumoto Kiyoshi, Masahiro Kudo. *Механізм дифузії олова в скло під час флоат-процесу* // *J. Surface Sci. Soc. Jap.* – 2001. – 22, № 7. – P. 2–8.

УДК 666. 972.088

М.М. Гивлюд, І.В. Ємченко*

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів,
*Львівська комерційна академія,
кафедра експертизи товарів і послуг

ВПЛИВ КОМПОНЕНТІВ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД І СТРУКТУРУ ПОКРИТЬ ДЛЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЗАХИСТУ МАТЕРІАЛІВ

© Гивлюд М.М., Ємченко І.В., 2005

Встановлено вплив компонентів вихідних складів на формування фазового складу і структури захисних покриттів під час нагрівання.

The influence of components of initial structures on formation of phase structure and structures of sheetings is established at heating.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Збільшити довговічність конструкційних матеріалів в умовах їх високотемпературного нагрівання можливо використанням захисних покриттів. Надійність і довговічність захисту залежить від природи вихідних компонентів, характеру дії агресивного середовища і температурного інтервалу експлуатації матеріалу. Для отримання захисних покриттів з високими температуро- і жаростійкими властивостями для конструкційних матеріалів найперспективнішими є матеріали на основі наповнених оксидами алюмінію, цирконію, титану силіційелементорганічних композицій [1, 2]. Дослідження модельних систем $Al_2O_3-SiO_2$, ZrO_2-SiO_2 і $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ показали, що найоптимальнішим є матеріал з мінімально можливим вмістом кремнезему після термоокисної деструкції силіційелементорганічної зв'язки.

Збільшення вмісту кремнезему поруч із інтенсифікацією процесу утворення мулітової і цирконової фаз призводить до кристалізації β -кристобаліту, який значно погіршує властивості будь-якого силікатного матеріалу [3].

Мета роботи. Вивчення впливу компонентів на процеси структуро- і фазоутворення захисних покриттів під час нагрівання в широкому інтервалі температур.

Результати досліджень. Вивчені закономірності процесів взаємодії силіційелементорганічних сполук з оксидами алюмінію і цирконію створили умови для розроблення ефективних методів їх регулювання за допомогою рецептур вихідних композицій і умов термооброблення.

Здатність оксиду алюмінію змінювати реакційну здатність зв'язку Si–O у широкому діапазоні температур, а також утворювати алюмосилікати за рахунок зв'язування продуктів термоокислювальної деструкції силіційелементорганічних сполук обумовлює його вміст практично у всіх складах вихідних композицій для захисних покриттів. Діоксид цирконію як наповнювач характеризується аналогічною поведінкою. Для досліджень використовували поліметилфенілсилоксан