

УДК 666.1.039.2

Е.Г. Пузанова*, Д.А. Мартюхова, В.Н. Сигаев, Е.Е. Строганова, В.И. Савинков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

* e-mail: lenapuzanova.puzanova@yandex.ru

ИОНООБМЕННОЕ УПРОЧНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СИТАЛЛОВ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ

В данной работе представлены результаты исследования возможности повышения механических характеристик оптически прозрачных ситаллов литийалюмосиликатной системы при сохранении оптических свойств. В результате упрочнения методом низкотемпературного ионного обмена в расплаве соли KNO_3 удалось повысить прочность и микротвердость прозрачного ситалла при незначительном снижении светопропускания в видимой области.

Ключевые слова: оптические прозрачные ситаллы, упрочнение, низкотемпературный ионный обмен

Оптические ситаллы литийалюмосиликатной системы давно и успешно применяются в астрооптике, системах управления высокоскоростными аппаратами и бытовых электрических приборах благодаря уникальному сочетанию высокого светопропускания и термостойкости. Подобные характеристики подходят для использования их в системах остекления специальных транспортных средств, однако в этом случае более важными характеристиками становятся механические свойства.

Традиционными способами повышения прочности ситаллов является модифицирование состава и/или режима кристаллизации с целью увеличения содержания в нем кристаллической фазы. Однако, как правило, это приводит к снижению светопропускания материала. В таком случае следует использовать методы упрочнения, такие как ионный обмен, позволяющие улучшить механические свойства и сохранить оптические характеристики исходного материала.

Из технологии стекла известно, что ионообменная обработка позволяет повысить прочность листового стекла более чем в 3 раза, а некоторые исследования в области упрочнения стеклокристаллических материалов свидетельствуют о возможности повышения прочности в полтора-два раза[1,2]. Однако, ионообменная обработка стеклокристаллических материалов имеет определенную специфику: в процессе упрочнения принимают участия как остаточная стеклофаза, так и кристаллическая фаза. В результате в поверхностном слое могут резко измениться показатель преломления и коэффициент термического расширения каждой из них, что приведет к снижению светопропускания и изменению термических свойств[2].

По литературным данным, метод ионного обмена более эффективен при упрочнении стеклокристаллических материалов, чем другие методы повышения прочностных характеристик материалов.

Таким образом, задачей настоящего исследования является выявление возможности повышения прочности литийалюмосиликатных ситаллов на примере промышленного оптического Атроситалла и материала с нулевым коэффициентом термического расширения, разработанного на кафедре стекла (ЛБС) методом низкотемпературного ионного обмена, без значительного ухудшения оптических характеристик.

В состав Атроситалла входят следующие компоненты (масс. %): 66,2 SiO_2 , 21,9 Al_2O_3 , 3,04 Li_2O , 0,4 Na_2O , 3,0 K_2O , 4,25 TiO_2 , в состав ЛБС: 53,3 SiO_2 , 23,5 Al_2O_3 , 10 P_2O_5 , 4,75 Li_2O , 2,4 TiO_2 , 1,6 ZrO_2 , 0,3 CaO , 1,2 MgO , 1,75 BaO , 0,5 ZnO , 0,7 As_2O_3 , 1,0 Sb_2O_3 , основная кристаллическая фаза - алюмосиликат лития со структурой β -кварца, размер кристаллов не более 0,4 мкм.

Для проведения ионообменной обработки использовали: штабики с размерами 40,0·5,0·3,5 мм отшлифованные и отполированные со всех сторон на машине HitechEuropeAPseries, электрическую печь с автоматическим регулированием температуры, камера которой была заполнена калиевой селитрой. Образцы для обработки закрепляли в металлическом держателе, и помещали в холодную печь выше поверхности соли. Затем поднимали температуру до заданной, погружали в солевой расплав вместе с держателем. Температура обработки составляла 460°C, 480°C и 500°C, длительность выдержки 1 час.

Прочность при трехточечном изгибе измеряли с помощью разрывной машины Shinadzu AGS-X, микротвердость – на микротвердомере HVS-1000, шероховатость поверхности - на профилометре модели 130, оптическое пропускание в видимой области - на спектрофотометре Shimadzu UV-3600.

На первом этапе исследований была проведена ионообменная обработка образцов промышленного оптического ситалла с известными прочностными и оптическими свойствами по трем режимам. Результаты ионного обмена оценивали по изменению качества поверхности, микротвердости и

прочности образцов (Таблица 1). Качество поверхности образцов можно выразить с помощью набора параметров, из которых складывается класс механической обработки. Оказалось, что в результате ионного обмена качество поверхности материала ухудшается: средние размеры, частота распределения и высота неровностей растут и, соответственно снижается класс чистоты обработки. Однако зависимость размеров и распределения неоднородностей на поверхности от температуры нелинейная. В результате обработки при температуре 480°C класс шероховатости поверхности снижается незначительно, тогда как при более низкой и более высокой температурах наблюдается снижение класса обработки на две единицы.

Микротвердость и прочность материалов, обработанных в расплаве нитрата калия, увеличилась, однако и здесь наблюдается нелинейная зависимость свойств от температуры. Максимальные значения механических характеристик достигнуты при температуре обработки 480°C, а при увеличении температуры на 20°C дальнейшего роста прочности и микротвердости не происходит.

На втором этапе исследований для стекла и ситалла ЛБС применили ионообменную обработку при температуре 480°C и определили шероховатость поверхности, микротвердость и прочность материалов (Таблица 2)

Таблица 1. Влияние режима упрочнения на свойства Астроситалла

Режим обработки	Шероховатость поверхности						Микротвердость, МПа	Прочность, МПа
	Ra, мкм	Rz, мкм	Rmax, мкм	Sm, мкм	S, мкм	Класс		
Исходный	0,0339	0,348	0,574	31,5	9,44	12a	730±6	120±35
460°C	0,140	1,28	1,48	48,8	13,4	10a	1130±40	140±35
480°	0,0428	0,400	0,623	24,4	8,48	11в	1190±85	255±35
500°C	0,125	0,980	1,79	62,7	11,8	10б	930±18	215±35

Таблица 2. Влияние ионообменной обработки на свойства ситалла ЛБС

Режим обработки	Шероховатость поверхности						Микротвердость, МПа	Прочность, МПа
	Ra, мкм	Rz, мкм	Rmax, мкм	Sm, мкм	S, мкм	Класс		
Исходный	0,0432	0,400	0,623	24,3	8,50	11в	1027±100	128±20
480°C	0,276	2,7	3,90	58,4	14,9	9a	1215±93	151±30

В результате обработки ЛБС-стекло растрескалось и частично потеряло прозрачность, что, скорее всего, вызвано внедрением большого количества катионов калия в поверхностный слой и низкой скоростью релаксационных процессов, поскольку температура стеклования для него составляет 660°C.

Прочностные характеристики ЛБС-ситалла выросли, но не столь значительно, как в случае Астроситалла. При этом шероховатость поверхности, как и у Астроситалла, ухудшилась на два класса.

Причины наблюдаемых изменений параметров материалов в результате проведения ионного обмена на его поверхности могут быть следующими. При температуре 460°C происходит внедрение катионов калия K^+ (1,33Å) в поверхность стеклокристаллического материала и замена ими катионов натрия Na (0,95Å) в остаточной стеклофазе и лития Li^+ (0,60Å) в кристаллической фазе. Ионный обмен между катионами, закрепленными в структуре аморфного стекла, и расплавом протекает интенсивнее, чем между расплавом и

кристаллической структурой, и таким образом области возникающих в поверхностном слое стеклокристаллического материала напряжений распределяются неравномерно. Возможно, интенсивность ионного обмена при повышении температуры увеличивается, и возникающие напряжения служат причиной возникновения большого количества дефектов и неоднородностей, которые, в свою очередь, приводят к снижению класса обработки, микротвердости и прочности материала.

Процесс замены ионов лития на калий в составе ЛБС затрагивает и стекловидную и кристаллическую фазы, но протекает менее интенсивно, чем в Астроситалле, и для уточнения возможностей повышения прочности следовало бы провести ионный обмен при более высокой температуре

Визуально у ситалла ЛБС, так же как и у исходного стекла, заметно уменьшилось светопропускание, чего не наблюдалось после обработки Астроситалла по всем трем режимам. С исходного и упрочненного при 480°C образцов Астроситалла были сняты спектры

светопропускания в видимой области (рис. 1). Полученные спектры свидетельствуют о том, что светопропускание Астроситалла растет по мере увеличения длины волны и на границе видимой и ИК- областей достигает 92% у исходного образца и 89% - после ионного обмена. В целом, для всего видимого диапазона величина светопропускания выше 70 %, что соответствует основным требованиям, предъявляемым к оптически прозрачным материалам.

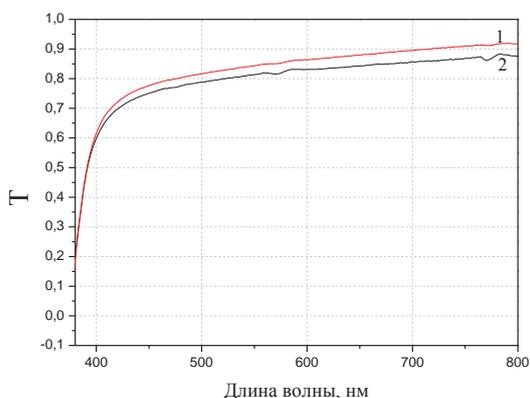


Рис. 1. Влияние режима ионнообменной обработки на светопропускание Астроситалла:

1-исходный, 2 – после ионнообменной обработки при 480°C

Таким образом, в результате исследования показана возможность ионнообменного упрочнения прозрачных ситаллов литийалюмосиликатной системы. Показано, что Астроситалл, в составе которого присутствуют катионы лития и натрия, в результате ионнообменной обработки в расплаве нитрата калия достигает прочности 255 ± 35 МПа, что в два раза превышает исходное значение. Для ситалла ЛБС, содержащего катионы лития, не удалось существенно повысить прочность, к тому же в результате ионного обмена существенно ухудшились его оптические характеристики.

Дальнейшие исследования будут направлены на выяснение механизма ионного обмена стеклокристаллических материалов, содержащих разные щелочные катионы и разработке режима повышения прочности, позволяющего сохранить их оптические характеристики.

Пузанова Елена Геннадьевна, студентка кафедры ХТСиС РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Мартюхова Дарья Алексеевна, аспирантка кафедры ХТСиС РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Сигаев Владимир Николаевич, д.х.н., проф., зав. кафедрой химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Строганова Елена Евгеньевна, к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Савинков Виталий Иванович, к.т.н., с.н.с. Международной лаборатории функциональных материалов на основе стекла им. П.Д. Саркисова

Литература

1. Karolina Łączka, Katarzyna Cholewa-Kowalska. Glass-ceramics of LAS (Li₂O–Al₂O₃–SiO₂) system enhanced by ion-exchange in KNO₃ salt bath // Journal of Non-Crystalline Solids, 2015. - P.90-97
2. Ackerman R.G., Karstetter B.R. Potassium ion-exchange on surface of β-spodumene // US Patent.-1978.-4 074 993

Puzanova Elena Gennad'evna, Martiukhova Darya Alekseevna, Sigaev Vladimir Nikolaevich, Stroganova Elena Evgen'evna, Savinkov Vitaliy Ivanovich.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: lenapuzanova.puzanova@yandex.ru

ION-EXCHANGE STRENGTHENING OF OPTICAL GLASS-CERAMICS LAS SYSTEM

Abstract

In this work presents the results of a study the possibility of increasing the mechanical characteristics of optically transparent glass ceramics lithium aluminum silicate system while maintaining the optical properties. As a result, low-temperature hardening by ion exchange KNO₃ molten salt has improved strength and micro-hardness transparent glass-ceramic with a slight decrease in light transmission in the visible region.

Key words: optical transparent glass-ceramics, strengthening, low-temperature ion-exchange