

ВЛАСТИВОСТІ СКЛА СИСТЕМИ $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$

© Вахула Я.І., Бесага Х.С., 2008

Одержано скло системи $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ для ґрунтового шару склоемалі за допомогою традиційної (з шихти) і розчинової технології. Визначено і зроблено порівняння фізико-хімічних властивостей зразків скла.

As the result of researching the glass of the system $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ for the bottom layer of glassenamel has been got with the help of traditional (from the batch) and solution technology. The comparison of physical-chemical characteristics of the glass models has been indicated and has been done.

Постановка проблеми. Одержання більшості складів скла – енергомісткий процес. Тому вибір технології і способу його одержання є важливим і актуальним питанням. В останні роки для одержання тонких скляних плівок різного функціонального призначення з успіхом застосовують розчинову або золь-гель технологію.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Скло, що містить одночасно оксиди фосфору і молібдену, знайшло застосування в окремих галузях електроніки, радіотехніки. Так, авторами [1] одержано багатокомпонентне скло, до складу якого входить MoO_3 та P_2O_5 . Це скло розглядається як перспективний матеріал для телекомунікаційних систем.

Лужне фосфатно-молібденове скло використовують як емаль [2], а також склоприпій, оболонку для скловолокна та жаростійкий адгезив [3]. Безлужне молібдено-фосфатне скло слугує напівпровідниковим матеріалом [4].

Авторами [5] вивчався вплив оксидів 3-d перехідних елементів (MoO_3 , WO_3) на поверхневий натяг натрій-силікатного розплаву з метою використання їх як активаторів зчеплення в емалях.

Аналіз наведених фактів дає змогу стверджувати, що склади вищезгаданої склоутворювальної системи можуть слугувати як для одержання функціональних емалей, так і скла, що має різноманітне застосування. Скло такої системи завдяки легкотопкості складів, високій адгезії до підкладу, однорідності, але невисоким експлуатаційним характеристикам може бути використане як ґрунтовий шар склоемалі.

Мета роботи – дослідити фізико-механічні характеристики скла системи $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$, встановити зв'язок між хімічним складом і визначеними властивостями та вибрати найоптимальнішу технологію одержання цього скла.

У цій роботі об'єктом досліджень було скло системи $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$, вибір якої здійснений, враховуючи результати, одержані в [6], на основі системи $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$. Широка область склоутворення, легкотопкість складів системи, рівномірність отопленої поверхні створили передумови для розширення мережі складів за рахунок введення інших склоутворювальних оксидів, що уможливило б покращати певні фізико-хімічні властивості скла. З цією метою в скло вводили оксид силіцію, який дає можливість підвищити хімічну стійкість та механічну міцність. Внаслідок властивостей скла і областей склоутворення [7] було об'єднано області гомогенних стекел в таких трикомпонентних системах: $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$; $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-MoO}_3$; $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$. В утвореній чотирикомпонентній системі $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ є можливість одержати скло, що має вищі експлуатаційні характеристики (мікротвердість, хімічну стійкість, механічну міцність) порівняно з трикомпонентною $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ і має кращу адгезію до підкладу, ніж система $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$.

На першому етапі досліджень скло варили традиційним методом з шихти. Для цього використовували такі компоненти: амоній молібдат тетрагідрат, натрій гідрофосфат дигідрат, натрій гідроксид, кварцовий пісок. Вказані компоненти перемішувались, а одержана шихта перетиралась в агатовій ступці. Варили скло в електричній печі за температури $1100\text{ }^\circ\text{C}$, витримка становила 1 год. Зварену скломасу виливали у металеву форму і формували зразки для досліджень.

Визначення густини, ТКЛР, мікротвердості, хімічної стійкості проводили згідно з існуючими методиками.

Отримане скло однорідне, має гладку блискучу поверхню, забарвлене у блакитний колір, непрозоре. Його забарвлення згідно з [4] пояснюється дефектною структурою, тобто здатністю іона молібдену знаходитись у склі в різних ступенях окиснення (III, IV, V, VI).

Густина скла, визначена методом гідростатичного зважування, становить 2, 5835 г/см³.

Дилатометричне значення ТКЛР зразка скла становить 220,8·10⁻⁷ град⁻¹. Таке високе значення ТКЛР можна пояснити не тільки значним вмістом оксиду натрію, але й оксидів фосфору і молібдену.

Мікротвердість скла є невисокою і становить 1940 МПа.

Визначення корозійної стійкості скла проводилось згідно з ГОСТ 24788-81. Втрата маси під час кип'ятіння в 4 % оцтовій кислоті становила 4,9 мг/см²год.

На другому етапі роботи скло отримували, використовуючи розчинову технологію. Склоутворювальні розчини готували на основі рідкого скла (Na₂O·3,5SiO₂), решту необхідних оксидів вводили за допомогою водорозчинних солей Na₂HPO₄·12H₂O, Na₂MoO₄·2H₂O та NaOH. Незалежно від порядку поєднання рідких компонентів явища коагуляції не спостерігалось, а в процесі зберігання розчину будь-яких ознак гелеутворення не виявлено. Приготований розчин прозорий, однорідний, без осаду.

Для визначення мікротвердості і хімічної стійкості одержаного скла розчин наносили на металевий підклад. Процес одержання покриття складався з чотирьох циклів, кожен з яких полягав у напиленні розчину на нагріту до 300 °С металеву пластину і отопленні утвореного продукту в електричній печі за температури 780 °С.

Отримане склопокриття однорідне, глянцева, напівпрозоре з молочним відтінком, що пояснюється менш дефектною структурою порівняно зі склом з шихти (оксид молібдену знаходиться в одному ступені окиснення). Крім того, завдяки присутності в складі оксиду молібдену [8] утворене покриття має високу адгезію до металу. Товщина покриття становить 18,8 мкм.

Значення показників корозійної стійкості і мікротвердості відповідно становлять 4,3 мг/см²год і 1630 МПа.

Скло, отримане за розчиною технологією, фактично не відрізняється своїми властивостями від скла, отриманого традиційним методом (таблиця).

Властивості скла

	Густина, г/см ³	Мікротвердість, МПа	Корозійна стійкість, мг/см ² год	ТКЛР·10 ⁷ град ⁻¹
Скло з розчину	2,3463	1630	4,3	190,1
Скло з шихти	2,5835	1940	4,9	223,8

Висновки. Використання прийомів розчинової технології дає змогу знизити температуру склоутворення від 1100 до 780 °С, не погіршуючи при цьому фізико-механічних і хімічних показників скла.

1. Пат. 6376399 США МПК⁷ C 03 C3/12. Corning Ins. Tunstate, molibdate, vanadate base glasses / Aitken Bruse G., Dejneka Matthew J. – № 09/490653; Заявл. 24.01.2000; Опубл. 23. 04. 2002. НПК 501/41. Англ. 2. Заявка 1256556 ЕПВ, МПК⁷ C 03 C8/02. Porcelain enamel composition / Ferro France S. A. R. L., Eckmann Jean-Christophe, Oumouteme Moha Ait Ali. Roques Francois. – № 01111365.1; Заявл. 09. 05. 2001; Опубл. 13.11. 2002. Англ. 3. Пат. 6432851 США МПК⁷ C 03 C8/04. Corning Ins. Durable Sb-stabilized Mo+W phosphate glasses / Aitken Bruse G. – №09/583600; Заявл. 31.05.2000; Опубл. 13. 08. 2002. НПК 501/15. Англ. 4. Седмалис У.Я., Шульц И.А., Бука Ю.А. Стеклообразование и кристаллические фазы в системах WO₃-P₂O₅-SiO₂, N₂O₅-P₂O₅-SiO₂ и MoO₃-P₂O₅-SiO₂, // Неорганические стекла, покрытия и материалы. – Вып. 1. – Рига, 1974. 5. Каялова С.С., Єфименко Л.Л. Влияние оксидов 3d-переходных металлов на поверхностное натяжение натриевосиликатного расплава // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. – Т. 3 / Труды 11 Российской конференции. – Екатеринбург; Челябинск. – 2004. 6. Мацігін М.Я., Бесага Х.С., Вахула Я.І. Приготування фосфатних склоутворювальних розчинів із забарвлюючими компонентами // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2007. – № 590. – С. 320–322. 7. Мазурин О.В., Стрельниці М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: В 3-х т. – Ч.1: Трехкомпонентные силикатные системы. – Л., 1977. – 586 с. 8. Пат. А.С. 1386599. Эмалевый шликер для безгрунтовых покрытий / В.Я. Иофе, П.Г. Пауки, М.И. Ковнер и др. / МКИ C03 C7/02. Заявл. 07. 04. 86. Бюл. №13.