

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ СТЕКЛА ПОТОКАМИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

А. А. Шрам

В статье рассмотрен электротехнический комплекс для поверхностной модификации стекла потоками низкотемпературной плазмы при атмосферном давлении. Приведены технологические параметры обработки и результаты исследований образцов стекла. В результате рентгеноспектрального микроанализа установлено, что после обработки стекла ионно-плазменным способом при атмосферном давлении его поверхность представляет собой слой, структурно-модифицированный внедренными ионами примеси.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, стекло, поверхностная модификация, электротехнический комплекс, рентгеноспектральный микроанализ.

Одним из важнейших технологических материалов, широко применяющимся в строительстве, оптике, производстве лабораторной и бытовой посуды, является стекло. Воздействие внешних факторов оказывает большое влияние на его выбор, поскольку оно должно соответствовать определенным физико-химическим и механическим свойствам.

Введение модифицирующих элементов в поверхностный слой стекла позволяет повысить его эксплуатационные свойства, механическую прочность, обеспечить регулирование оптических свойств, а также получить возможность окрашивания стекла в различные цвета. В отечественной и зарубежной промышленности для изменения физико-химических свойств стекла используются лазерная обработка, методы диффузионной модификации, катодного распыления, плазменная технология нанесения покрытий [1, 2]. Применение указанных способов обработки стекла связано со специальной подготовкой материала внедрения, необходимостью создания вакуума, контролируемой защитной атмосферы, высоким уровнем энергопотребления. Ионно-плазменный способ обработки позволяет устранить эти недостатки, существенно упростить конструкцию плазмотрона и самой установки для модификации поверхностных слоев изделий, повысить надежность, снизить время обработки и стоимость единицы готовой продукции. Однако основная масса исследований методов обработки стекла посвящена вакуумным способам и созданию непроникающих покрытий, которые подвержены физическому и химическому воздействию. В связи с этим, исследования, направленные на повышение эффективности ионно-плазменной обработки

поверхности стекла при атмосферном давлении за счет разработки научно-обоснованных подходов и технических решений, являются актуальными [3, 4].

Предложенный метод обработки стекла заключается в том, что на разогретую поверхность через плазменное устройство подаются материалы внедрения, которые, попадая в зону действия электрической дуги, претерпевают изменения своего агрегатного состояния – от плавления, до частичной ионизации. Затем ионная составляющая паров материала внедрения переносится плазменным потоком к поверхности стекла, где под действием высоких температур и при интенсивном взаимодействии активно протекают процессы внедрения материала в подложку.

Схема экспериментальной установки для ионно-плазменной обработки поверхности стекла и стеклоизделий при атмосферном давлении с использованием электродугового плазмотрона постоянного тока приведена на рисунке 1. Установка представляет собой футерованную шамотным кирпичом рабочую камеру, в которой осуществляется процесс обработки поверхности стекла 3. Поток плазмы парогазовой смеси подается на обрабатываемую поверхность через выходной канал 1 плазмотрона постоянного тока. Термическая подготовка образцов бесцветного силикатного стекла размерами 100×100×4 мм осуществляется в муфельной печи сопротивления промышленного исполнения (СНОЛ-2,5.4.1,4/11-И1): образцы нагреваются до температуры 700–900 К. Затем подготовленный образец помещается на открытый для плазменного потока металлический штатив и вводится в зону обработки. В качестве плаз-

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ СТЕКЛА ПОТОКАМИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

мообразующей среды используется воздух, подаваемый от компрессорной установки УК40-2М. Для ввода материала внедрения в плазматрон используется насос 5, который обеспечивает подачу насыщенного водного раствора солей 6 в испарительную камеру плазмотрона.

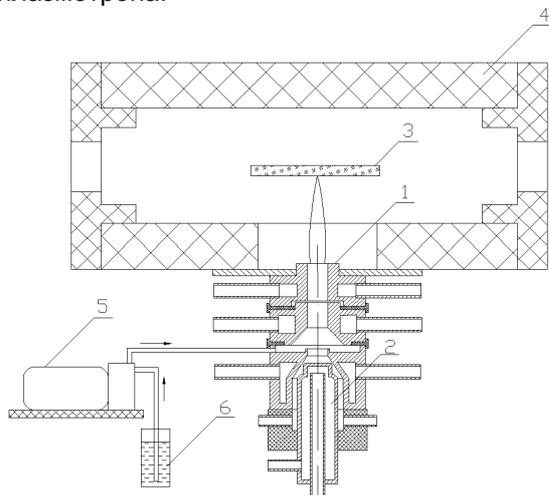


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки для ионно-плазменной обработки поверхности стекла: 1 – анод, 2 – катод, 3 – стекло, 4 – теплоизоляционный материал, 5 – насос, 6 – раствор

Плазматрон обеспечивает эффективное испарение модифицирующего материала, активацию с частичной ионизацией его в положительном столбе плазменной дуги и перенос парогазовой составляющей плазменным потоком к предварительно подготовленному образцу. Материал внедрения подается в испарительную секцию в зону действия плазменной дуги до её анодной привязки в виде водных растворов солей. В зависимости от используемого солеобразующего элемента, происходит изменение физико-химических свойств поверхностного слоя (получение широкой гаммы цветовых оттенков, изменение коэффициентов пропускания, поглощения, отражения, изменение электропроводности поверхностного слоя). Приобретаемая в столбе плазменной дуги тепловая энергия элементарных частиц материала внедрения составляет 360 ± 4 кДж/моль, что достаточно для развития актов диффузионного проникновения модификатора в поверхностный слой обрабатываемого образца (энергия активации гетеродиффузии в силикатных стеклах $U_{gd} = 117 \pm 5$ кДж/моль [3, 5]).

Обработанные в течение 3–10 секунд образцы бесцветного стекла приобретали красные, синие, дымчатые оттенки, сохраняя

при этом свою прозрачность. В качестве модифицирующих элементов использовались растворимые в воде соли меди, кобальта, марганца (CuSO_4 , CoCl_2 , KMnO_4).

Для исследования поверхностных слоев были использованы две пробы, прошедшие различные технологии нанесения меди на поверхность стекла (образец 1 – внедрение продуктов эрозии электродов, образец 2 – насыщенный раствор CuSO_4). Из них были изготовлены образцы, которые подвергали зондовому рентгеноспектральному микроанализу (РСМА).

Следует отметить, что на образце № 2 оптически был определен слой со стороны обработки, который имел отличающийся от основного стекла (матрицы) цветовой оттенок, а размер (толщина) его составлял 30–40 мкм.

Данные концентраций элементов, полученные по результатам регистрации рентгеновских квантов, не зафиксировали содержание меди в первом образце (рисунок 2–5). Это, по всей видимости, связано с низким пределом обнаружения (чувствительности) метода. Однако это указывает, что содержание меди в материале менее 0,1–0,2 %.

Известно, что использование кристалл-дифракционных спектрометров (КДС) при исследовании в материалах примесей увеличивает чувствительность на порядок. Выбрав оптимальные условия проведения рентгеноспектрального микроанализа, можно изучать распределение примесных элементов, в частности для меди, в пределах 0,0008%. Но данный методический подход очень сложен и требует использования эталонных образцов, близких по составу к изучаемым. С помощью дополнительных исследований методом РСМА – путем сканирования по углам на предельно чувствительных шкалах – удалось зафиксировать пик меди в поверхностных областях для образца № 2 (рисунок 5). В образце № 1 содержание меди еще меньше, чем в образце № 2, так как пиков данного элемента не регистрировали (рисунок 3).

Основываясь на результатах сканирования по углам, было выполнено линейное сканирование от поверхности с целью определения качественного распределения меди. В результате для образца 2 четко определяется характерное присутствие меди у поверхности с последующим уменьшением концентраций до фоновых значений.

Учитывая размер зонда и, соответственно, область локального возбуждения, а также состав матрицы (стекла) можно предположить, что содержание меди в слое колеблет-

ШРАМ А. А.

ся в пределах 0,05–0,1 % на расстоянии 15–20 мкм от поверхности пробы для образца № 2. Концентрация меди в поверхностных слоях образца № 1 находится за пределом чувствительности данного метода, т. е. меньше 0,0008 %.

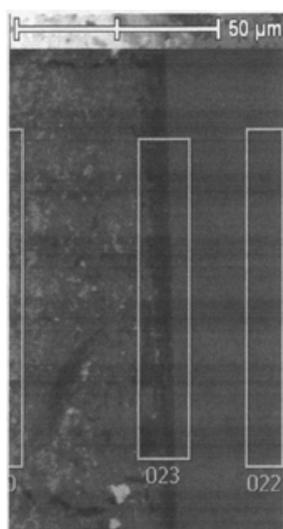
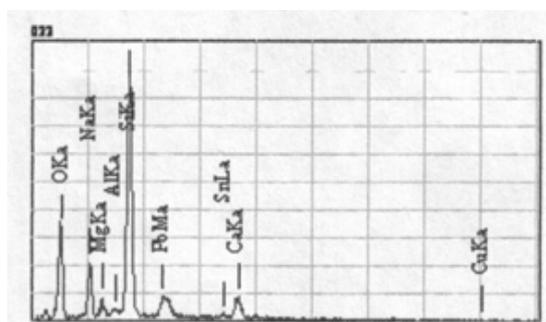
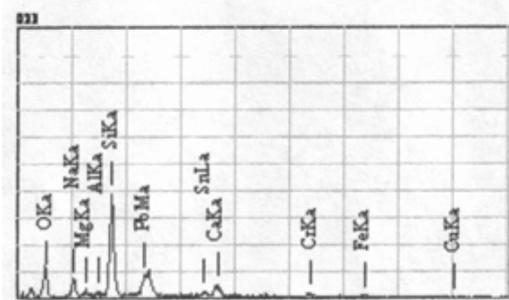


Рисунок 2 – Изображение поверхностного слоя в отраженных электронах образца 1

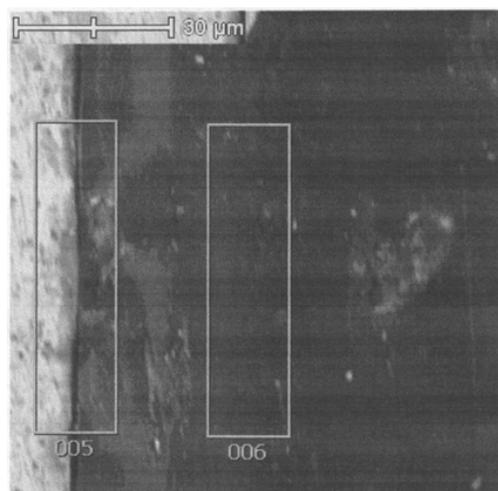


а)



б)

Рисунок 3 – Спектрограмма качественного содержания элементов в зоне 022 (а) и зоне 023(б)



x1000

Рисунок 4 – Изображение поверхностного слоя в отраженных электронах образца 2

Таким образом, в результате рентгеноспектрального микроанализа установлено:

- на образце 2 оптически определен слой, различимый по цветовой гамме от основной матрицы стекла;

- исследованием поверхностного слоя образца 1 методом регистрации энергии рентгеновских квантов не удалось установить присутствие меди;

- оценка чувствительности рентгеноспектрального метода, а также прямые измерения дают возможность предположить, что в образце 1 концентрация меди в поверхностных областях менее 0,0008 %;

- в образце 2 качественно зафиксировано присутствие меди в оптически различимой зоне. Содержание меди по глубине от поверхности находится в пределах 0,05–0,1 %. Общая глубина слоя, содержащего примеси меди, приблизительно 15–20 мкм.

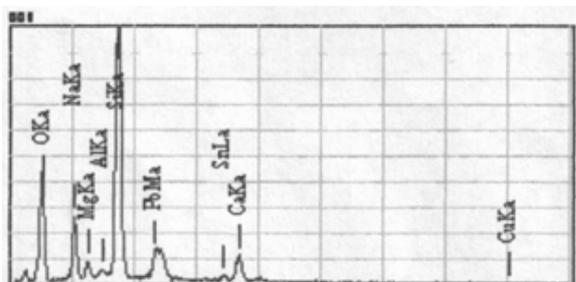
Спектрограммы качественного содержания элементов в поверхности образцов стекла, модифицированных атомами меди представлены на рисунке 3 и рисунке 5.

Экспериментальные исследования по поверхностной обработке стекла методом ионно-плазменной модификации при атмосферном давлении проводились с такими исходными материалами: Cu, Cr, Fe, Ti, Ni, Mn, Mg, TiCN, Co и др. В зависимости от используемого модификатора были получены стекла с различными декоративными оттенками. При применении меди поверхность стекла приобретала ярко-красный оттенок; при использовании хрома получили стекло ярко-зеленого оттенка; железа – стекла светло-коричневого оттенка; использование

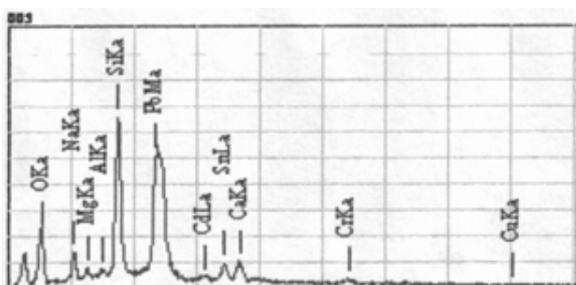
ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4-2 2013

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ СТЕКЛА ПОТОКАМИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

карбонитрида титана давало возможность получить стекла с оттенками от золотистого блестящего до темно-коричневого. Результаты анализов спектров образцов изображены на рисунках 6 и 7.



а)



б)

Рисунок 5 – Спектрограмма качественного содержания элементов в зоне 005 (а) и зоне 006(б)

Цветовой оттенок у окрашенных стекол зависит от координации (валентности) окрашивающих ионов. Так, ионы Cu^+ (координационное число 6) окрашивают стекло в желто-коричневый и красный цвета, Cu^{2+} (координационное число 4) – в зеленый [6]. В зависимости от размера частиц, являющихся причиной окрашивания, все цветные стекла можно разделить на три группы: 1) ионное или молекулярное окрашивание (размер частицы до 1 нм); 2) коллоидное окрашивание (1–500 нм); 3) окрашивание микроскопическими частицами суспендированными в стекле (более 500 нм).

Учитывая сохранение оптической прозрачности у обработанных образцов, что возможно только при размере окрашивающих частиц до 1 нм (ионный способ окрашивания), отсутствие рассеяния света при боковом освещении, получение различных цветовых оттенков при использовании одного исходного материала можно сделать вывод о модифицировании поверхностного слоя стекла ионами материала внедрения.

У образцов обнаруживаются в основном солнцезащитные свойства, обусловленные увеличением коэффициента отражения и поглощения в ультрафиолетовой и видимой области.

Обработка бесцветных образцов силикатного стекла атомами свинца приводит к уменьшению коэффициента пропускания в видимой части спектра на 31,5 %, атомами железа – на 34,8 %, TiCN – на 50,6 %, атомами меди – на 54 % (рисунок 6).

Коэффициент пропускания в инфракрасной области спектра уменьшается на 20,5 % при обработке атомами кобальта, на 25,6 % при модификации образцов марганцем, на 30,8 % при обработке атомами меди, на 71,8 % при модификации карбонитридом титана TiCN (рисунок 7).

В результате ионно-плазменной модификации поверхности стекла атомами железа при атмосферном давлении происходит увеличение коэффициента отражения в видимой части спектра на 7,7 %, атомами свинца – на 23,1 %, хрома – на 43,5 %, атомами меди – на 45,8 %, атомами марганца – на 61,8 %. При модификации поверхности стекла карбонитридом титана TiCN наблюдается уменьшение коэффициента отражения в видимой части спектра на 30,8 %.

Коэффициент поглощения в видимой части спектра после ионно-плазменной обработки образцов стекла атомами марганца увеличивается на 50 %, атомами меди – на 72,3 %, атомами кобальта – на 75 %, что свидетельствует о приобретении стеклами солнцезащитных свойств.

Результаты проведенных исследований процесса ионно-плазменной обработки поверхности стекла указывают на возможность широкого промышленного применения данного способа поверхностной модификации стекла. Разработанные плазмотроны устойчиво работают в широком диапазоне изменения технологических параметров (величина тока, расход плазмообразующего газа и др.), обладают высоким ресурсом работы, простой конструкции и обеспечивают формирование проникающих покрытий на поверхности обработки при атмосферном давлении.

Производственные испытания установки для ионно-плазменной обработки поверхности стекла при атмосферном давлении проводились с использованием в качестве материала внедрения меди, железа, кобальта, а также растворимых в воде солей марганца, кобальта, меди и других металлов.

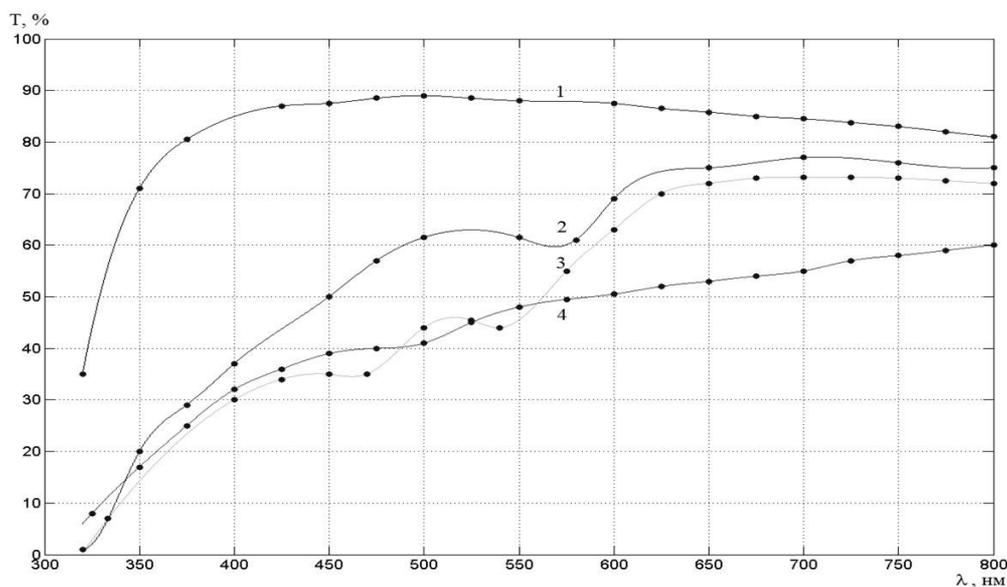


Рисунок 6 — Зависимость коэффициента пропускания T от длины волны λ :
 1 — исходный образец; 2 — образец, модифицированный атомами свинца;
 3 — образец, модифицированный карбонитридом титана $TiCN$;
 4 — образец, модифицированный атомами меди

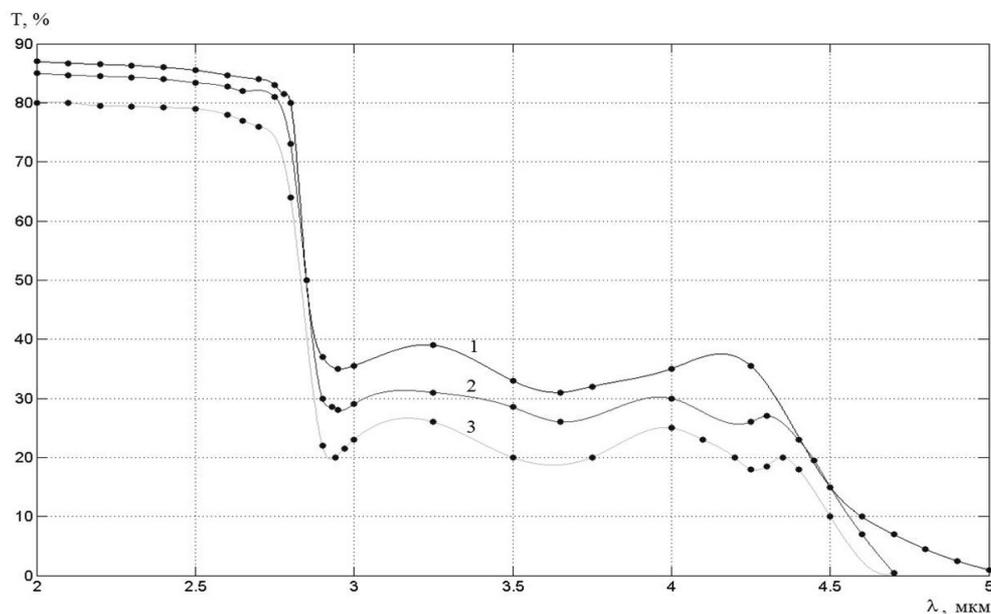


Рисунок 7 — Зависимость коэффициента пропускания T от длины волны λ :
 1 — исходный образец; 2 — образец, модифицированный атомами кобальта;
 3 — образец, модифицированный атомами меди

Предложенный ионно-плазменный способ поверхностной модификации стекла и изделий из него обеспечивает внедрение элементарных частиц модифицирующего материала (атомов и ионов) и равномерное их распределение в диффузионном слое, что

приводит к снижению удельного расхода материала внедрения при формировании высококачественных проникающих покрытий на поверхности стекла с одновременным повышением производительности процесса. Использование исходного материала внедрения

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ СТЕКЛА ПОТОКАМИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

в виде водных растворов солей, агломератов, стружки, опилок, прутков, представляющих собой как чистые элементы, так и компоненты этих элементов или сплавов обеспечивают получение высококачественных декоративных покрытий различных оттенков с минимальными экономическими затратами.

Разработанный электротехнический комплекс для поверхностной модификации стекла потоками низкотемпературной плазмы применяется для изготовления образцов защитного экрана визуального контроля рабочего места оператора плазменного восстановления поверхности тел вращения и светофильтров к сварочным маскам для защиты от ультрафиолетового излучения (НПП «Плазматех», г. Запорожье), придания художественного оформления (декоративные покрытия) бытовым светильникам и фрагментам остекления (ЧКПП «Мастер-А», г. Запорожье).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mallick, K. K. Strengthening of container glasses by ion-exchange dip coating [Text] / K. K. Mallick, D. Holland // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2005. – Vol. 351. – P. 2524–2536.
2. Selwyn, G. S. Materials Processing using an Atmospheric-Pressure Plasma Jet [Text] / G. S. Selwyn, H. W. Herrmann, J. Park, I. Henins // *Physics Division Progress Report*. – 1999–2000. – P. 189–197.

3. Авдеев, И. В. Модификация поверхности силикатного стекла ионно-плазменной обработкой [Текст] / И. В. Авдеев, С. П. Луцин, А. А. Шрам // *Физика и химия обработки материалов*. – М., – 2009. – № 2. – С. 54–57.

4. Шрам, А. А. Плазматрон для ионно-плазменной обработки стекла при атмосферном давлении [Электронный ресурс] // А. А. Шрам, И. В. Авдеев // *Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции с международным участием «Высокие технологии в машиностроении»* (г. Самара, 20–23 октября 2009 г.). – Самара, 2009. – С. 2. – Режим доступа к журн.: <http://www.konferencia-isap.narod.ru/index.files/2section.files/shram.pdf>.

5. Шарагов, В. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами [Текст] / В. А. Шарагов. – Кишинев : Штиинца, 1988. – 128 с.

6. Коцик, И. Окрашивание стекла [Текст] / И. Коцик, И. Небрженский, И. Фандерлик [пер. с чешского]. – М. : Стройиздат, 1983. – 211 с.

Шрам А. А., к.т.н., доцент, E-mail: pro-ton@online.ua, Украина, г. Запорожье, Запорожский национальный технический университет, кафедра «Электроснабжение промышленных предприятий», +38(061)769-82-80, +38(067)613-69-41.