

Р.Д. СЫТНИК, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО- И ОЛОВООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТЕКЛЕ С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ СУРЬМЫ

У роботі досліджено властивості стекол з залізооксидними та оловооксидними покриттями, у які введено добавки сурми та показано, що стекла мають підвищену сонцезахищеність і механічні властивості, а також мають рідкісні кольорові відтінки.

The properties of glass modified by tin oxide and ferric oxide coatings with additions of stibium oxide have been studied. It is shown that the glasses have increased solar-control and mechanical properties as well as scarce colours.

Оксидно-металлические покрытия занимают значительное место среди методов модифицирования поверхности стекол, поскольку могут применяться для обработки изделий любой конфигурации на установках как периодического, так и непрерывного действия и позволяют при этом получать изделия как архитектурно-строительного, так и специального назначения.

Ранее нами было предложено использовать в качестве металлической содержащей в пленкообразующих растворах техногенное сырье Донбасского региона, содержащее в своем составе более 50 % оксидов железа [1].

В настоящей работе исследованы стекла с железоксидными и оловооксидными покрытиями, в которые в качестве модифицирующих добавок были введены соли сурьмы.

Исследования проводились на образцах флоат-стекла толщиной 3 мм, на поверхность которых были нанесены оксидно-металлические покрытия методом аэрозольной обработки из растворов на основе железосодержащего техногенного сырья при температуре 650 °С в течение 5 с.

Спектры пропускания в области 0,2 – 4 мкм снимались на спектрах СФ-4 и ИКС-14. Спектры отражения в области 0,2 – 1,1 мкм – на СФ-4 с приставкой ПЗО-1 и в области 0,1 – 4 мкм – на спектрофотометре ИКС-14, оптическая схема которого была изменена.

По спектрам рассчитывались средние спектральные характеристики: пропускание τ , отражение ρ и коэффициент солнцезащитности S . Составы пленкообразующих растворов приведены в табл. 1.

Железооксидные покрытия водо- и влагоустойчивы, но разрушаются в

соляной кислоте и в сульфидах [1, 2].

Таблица 1

Пленкообразующие растворы

Состав	Компоненты пленкообразующего раствора, г на 100 мл изопропилового спирта			Весовое соотношение компонентов
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	SbCl_3	
1	15	–	20	0,75
2	15	–	15	1,0
3	15	–	10	1,5
4	30	–	10	3,0
5	15	15	–	1,0
6	15	10	–	1,5
7	15	5	–	3,0
8	–	100	1	0,01
9	–	100	3	0,03
10	–	100	5	0,05

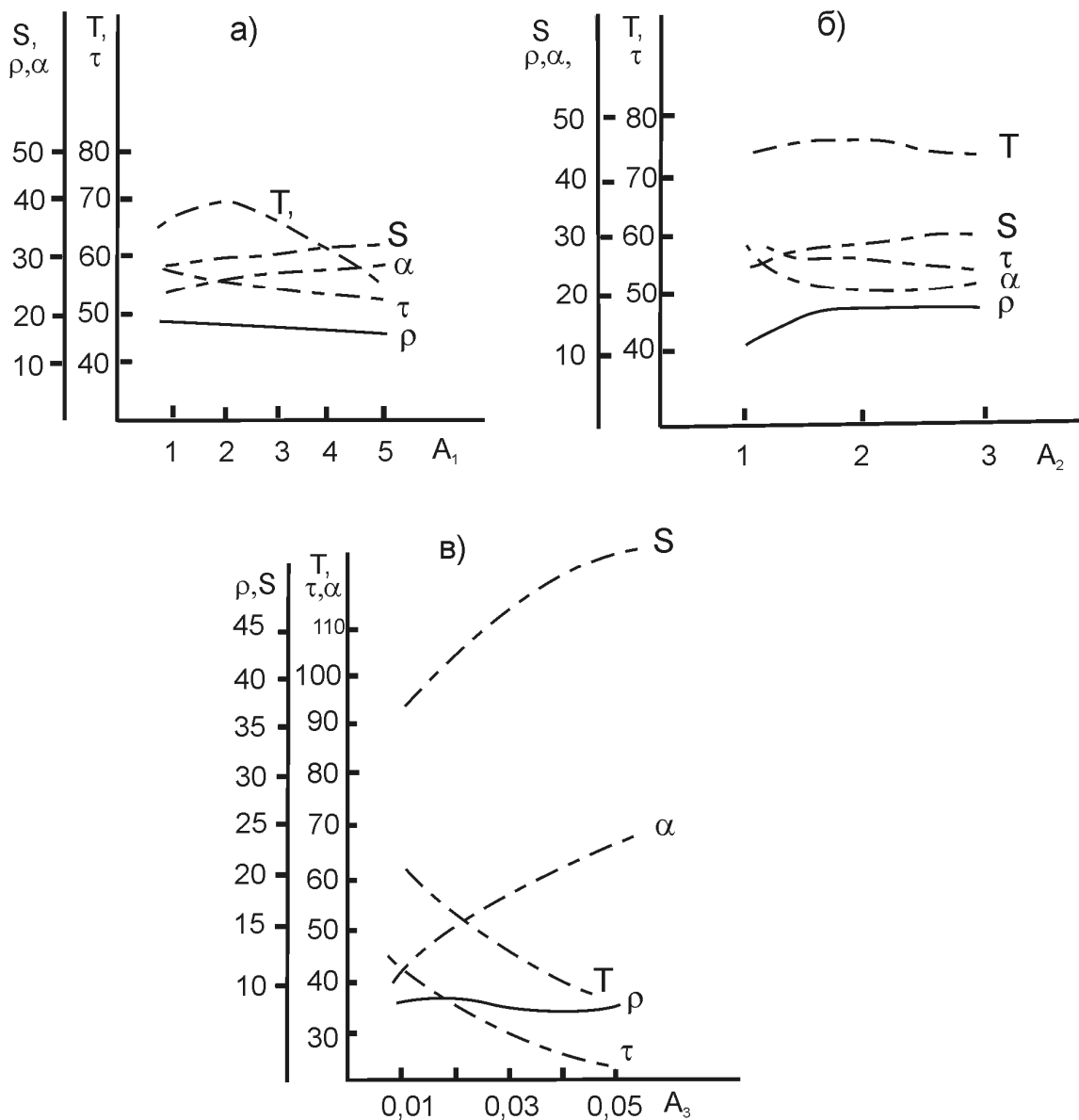
Как показали наши исследования, введение олова на поверхность стекла различными способами (электрохимическим из расплава олова, аэрозольным из оловосодержащих растворов) не приводит к окрашиванию поверхности стекла, но повышает механические свойства и химическую устойчивость стекла к различным реагентам [1]. Поэтому часто олово стараются ввести в железоксидные покрытия для улучшения этих свойств или в оловооксидные покрытия ввести оксид для придания цвета оксидно-оловянным покрытиям.

Оксидно-оловянные покрытия имеют кристаллическую структуру касситерита SnO_2 [3].

Железо-сурьмяные покрытия, которые рассматриваются ниже, также имеют желтую окраску, как и железоксидные покрытия I класса.

На рисунке (а) представлены результаты изучения зависимости общего светопропускания и спектральных характеристик стекол с железосурьмяными покрытиями, а также коэффициента солнцезащитности от содержания компонентов в пленкообразующем растворе.

Полученные данные свидетельствуют о том, что спектральные характеристики и коэффициент солнцезащитности мало зависят от соотношения хлоридов железа и сурьмы в растворе. В то же время общее светопропускание существенно зависит как от содержания компонентов, так и от их соотношения. Самые прозрачные покрытия (71 – 73 %) образуют покрытия с соотношением компонентов, равным 1 и 1,5.



τ – среднее пропускание; α – среднее поглощение; ρ – среднее отражение;
 S – коэффициент солнцезащитности

Рисунок – Зависимость общего светопропускания T и средних спектральных характеристик стекол:

- а) с железо-сурьмяными покрытиями от содержания компонентов A_1 (FeCl₃:SbCl₃);
- б) с железо-оловянными покрытиями от содержания компонентов A_2 (FeCl₃:SnCl₄);
- в) с оловянно-сурьмяными покрытиями от содержания компонентов A_3 (SnCl₄:SbCl₃) в пленкообразующем растворе.

На рисунке (б) представлены свойства стекол с железо-оловянными покрытиями (введение олова не влияет на цвет покрытий) в зависимости от содержания компонентов в пленкообразующем растворе.

Из рисунка видно, что общее светопропускание стекол меняется незначительно: среднее отражение возрастает в пределах 10 – 17 %, поглощение и

пропускание с ростом соотношения $\text{FeCl}_3 / \text{SnCl}_4$ уменьшаются. Лучшими являются составы с соотношениями 1,5 и 3,0, которые образуют покрытия со светопропусканием 75 – 76 % и солнцезащитностью примерно 30 %. Введение сурьмы в оловосодержащий раствор от 5 % меняет цвет покрытия от серо-голубого до синего, а затем до сине-фиолетового. При этом светопропускание стекла снижается с 75 до 35 %, меняются электрические и оптические свойства стекла с такими покрытиями. Данные, представленные на рисунке (в), свидетельствуют о том, что с увеличением содержания сурьмы отражение снижается, поглощение увеличивается и соответственно увеличивается коэффициент солнцезащитности стекол. Оловянно-сурьмянные покрытия характеризуются небольшим отражением в видимой области и высоким отражением (до 70 %) при $\lambda = 4$ мкм в инфракрасной области спектра и отличаются наибольшим поглощением (от 40 до 70 %).

Расчеты солнцезащитных свойств стекол, выполненные для некоторых составов стекол и приведенные в табл. 2, подтверждают полученные экспериментальные данные.

Таблица 2

Спектральные характеристики стекол

№ состава	Стекло, состав покрытия	Толщина, мм	Пропускание, %			$E_{p-k}^B, \%$	$E_{об}^B, \%$	Отражение, %			$E_{p-k}^{H,*}, \%$	$E_{об}^H, \%$
			0,4 – 0,75 мкм	0,75 – 3,9 мкм	0,4 – 3,9 мкм			0,4 – 0,75 мкм	0,75 – 3,9 мкм	0,4 – 3,9 мкм		
0	флоат-стекло	3	87,1	77,9	75,4	4,7	80,0	9,7	6,2	7,9	12,0	19,9
4	30 % Fe, 10 % Sb	3	64,5	54,3	54,6	9,5	64,1	24,0	10,6	17,4	18,3	35,7
6	15 % Fe, 10 % Sb	3	63,3	61,2	57,6	8,3	65,9	18,6	19,9	18,8	15,3	34,1
2	15 % Fe, 15 % Sb	3	71,0	52,3	58,1	9,5	67,6	8,7	8,6	14,1	18,1	32,2
9	30 % Fe, Sb	3	52,7	14,1	31,8	19,8	59,6	7,6	10,8	9,5	39,9	48,4

* E_{p-k}^B величина радиационно-конвективного потока от стекла внутрь помещения;

** E_{p-k}^H величина радиационно-конвективного потока от стекла наружу.

Кроме спектральных характеристик, были исследованы физико-химические составы стекол. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что введение сурьмы в железо-сурьмянные и олово-сурьмянные покрытия улучшает физико-химические свойства стекол и придает красивую окраску олово-

сурьмянным покрытиям, которая другими методами в данных условиях практически трудно достижима.

Таблица 3

Физико-химические свойства стекла (3 мм) с оксидно-металлическими покрытиями

Стекло	Толщина покрытия, мм	Механические свойства			Химическая устойчивость			
		Абразивоустойчивость, г/см ²	Прочность при с.с.н., МПа	Микро-твердость, МПа	H ₂ O, 6 ч	6% CH ₃ COOH, 24 ч	10% ПАВ, 6 ч (80 °С)	10% Na ₂ CO ₃ , 3 ч (80 °С)
исходное	–	13,9	135	4800	0,70 – 0,85	0,25 – 0,21	0,30 – 0,20	0,66 – 0,95
с Fe-покрытием	0,30	8,6	150	4850	0,41-0,39	0,20-0,11	0,40-0,30	0,46-0,39
с Fe/Sn-покрытием	0,30	9,7	165	4870	0,40-0,30	0,19-0,12	0,03-0,04	0,20-0,28
с Fe/Sb покрытием	0,30	8,8	155	4500	0,40-0,37	0,20-0,19	0,39-0,31	0,45-0,40
с Sn/Sb покрытием	0,30	9,1	164	5010	0,39-0,36	0,19-0,15	0,10-0,09	0,30-0,25

Список литературы: 1. Сытник Р.Д. Модифицирование поверхности силикатных стекол расплавами и растворами. / Р.Д. Сытник. – Харьков: Майдан, 1997. – 188 с. **2.** Специальные строительные стекла. / [С.П. Соловьев, М.А. Царицын, О.В. Воробьева и др.]. – М.: Стройиздат, 1971. – 192 с. **3.** Сытник Р.Д. Взаимосвязь структурно-фазовых превращений и свойств оксидных железо-оловянных покрытий. / Р.Д. Сытник. // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2001. – № 3. – С. 204 – 209.

Поступила в редколлегию 17.04.09