

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

УДК 666.22.05.65

ЖУК Лілія Володимирівна

**ГАЗОТЕРМІЧНЕ АЗОТУВАННЯ ПОВЕРХНІ  
ОПТИЧНОГО ПЛЮМЕУМСИЛІКАТНОГО СКЛА**

Спеціальність 05.17.11. - Хімія та технологія силікатних та  
тугоплавких неметалічних матеріалів

**А в т о р е ф е р а т**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

ЛЬВІВ - 1997

1.6  
Дисертацією є рукопис

АВ 36.622

Робота виконана

в Інституті ЛННБ України ім. В. Стефаника



00760934 (Т)

Науковий керівник

доктор технічних наук,  
професор, академік УТА України  
Яцишин Й.М.

Офіційні опоненти:

- доктор технічних наук,  
професор, академік АІН України,  
лауреат Державної премії  
Свідерський В.А.
- кандидат хімічних наук,  
доцент Шерedyкo М.А.

Провідна організація

Інститут надтвердих матеріалів  
ім. М.В.Вакула

Захист дисертації відбудеться 3 лютого 1997 року о 14 год.  
на засіданні спеціалізованої ради К 04.06.12 при Державному  
університеті "Львівська політехніка" за адресою: 290646,  
м. Львів-13, вул. С.Вандєри, 12, учбовий корпус 9.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ДУ "Львівська  
політехніка".

Автореферат розіслано "3" січня 1997 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради  
кандидат технічних наук

Я.І.Вакула

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Використання оптичних приладів різного призначення дає можливість вирішувати складні завдання в області хімії, технології, зв'язку та техніки.

Створення надійних оптичних приладів практично повністю залежить від вирішення проблеми отримання стійких до дії зовнішніх факторів оптичних елементів. Ряд технологічних операцій в процесі виробництва оптичного скла, несприятливі умови зберігання та експлуатації складодеталей супроводжуються корозією поверхні, погіршенням експлуатаційних властивостей, невиправданими втратами.

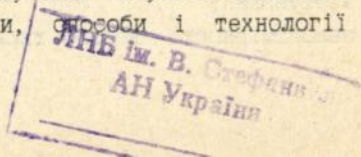
Вирішення проблеми підвищення експлуатаційної надійності оптичних складодеталей здійснюється в таких напрямках:

- створення нових видів скла із заданою сукупністю властивостей;
- розробка тонкошарових захисних покриттів;
- модифікування поверхневого шару скла з наданням йому високих експлуатаційних характеристик.

Оскільки для створення та освоєння нових видів оптичного скла потрібні значні матеріальні та енергетичні ресурси, розробка методів, що дозволяють вдосконалювати властивості скла без істотних змін технології виробництва, є перспективним та економічно вигідним напрямком. Створення захисних покриттів не є радикальним методом, оскільки надійність покриття залежить від хімічного складу та стану поверхні скляного підкладу.

Серед сукупності методів значний інтерес викликає метод модифікування поверхні скла азотом. Азотовмісне скло порівняно з оксидним має вищу хімічну та термічну стійкість, механічну міцність. Перевагою методу азотування поверхні є підвищення експлуатаційних властивостей скла без зміни хімічного складу його об'єму. Це особливо важливо для оптичного скла, в якому комплекс фізико-хімічних характеристик (а, отже, й марка скла) досягається ретельним підбором оксидних компонент.

Робота виконана згідно галузевої науково-технічної програми "Нові матеріали і речовини, способи і технології



виготовлення, обробки і застосування" та згідно завдання Міністерства освіти України за напрямком "Нові речовини і матеріали".

Мета роботи. Розробка теоретичних основ, науково-технічне обґрунтування та промислова реалізація процесу газотермічного азотування з метою підвищення експлуатаційних властивостей оптичного п्लомбумсилікатного скла.

Наукова новизна роботи. Вперше встановлена можливість газотермічного азотування поверхні оптичного п्लомбумсилікатного скла промислових марок при температурах, близьких до температури склування. Встановлено, що ефективність процесу азотування залежить від вмісту оксиду п्लомбуму в склі та параметрів газотермічного азотування (температури, тиску та тривалості).

Вивчено профілі розподілення елементів та коефіцієнти дифузії кисню і азоту в поверхневому шарі скла після газотермічного азотування. Встановлено концентрацію азоту та товщину модифікованого шару.

Досліджено природу хімічних зв'язків, що утворюються при входженні азоту в структуру поверхневого шару п्लомбумсилікатного скла.

Вивчено вплив параметрів газотермічного азотування на експлуатаційні властивості оптичного п्लомбумсилікатного скла. Розроблено оптимальний технологічний режим азотування поверхні оптичних складодеталей з досліджуваного скла. Встановлено, що азотування поверхні складодеталей при оптимальному режимі є радикальним методом підвищення її хімічної стійкості, а також механічної міцності та термічної стійкості.

Автор захищає:

- вибір способу азотування поверхні оптичного п्लомбумсилікатного скла;
- фізичне розчинення та хімічну взаємодію азоту з поверхнею п्लомбумсилікатного скла при температурах, близьких до температури склування;
- встановлені структурні зміни в аніонній складовій поверхневого шару п्लомбумсилікатного скла після газотермічного азотування;
- закономірності впливу параметрів азотування на підвищення

експлуатаційних властивостей (хімічну та термічну стійкість, механічну міцність);

- вибір оптимальних режимів азотування плюмбумсилікатного скла та оптичних складодеталей.

Практична цінність роботи. Газотермічне азотування поверхні оптичних складодеталей дає можливість отримати оптичні складодеталі з хімічно стійкою та експлуатаційно надійною поверхнею. На основі отриманих результатів запропоновано технологічну схему механічної обробки складодеталей, яка дає можливість усунути операцію відсвіжування кожної деталі вручну.

Промислові випробування оптичних складодеталей з плюмбумсилікатного скла з азотованою поверхнею проведено на Ізюмському приладобудівному заводі. Реалізація процесу газотермічного азотування складодеталей дає можливість підвищити продуктивність праці, досягти економії енергоресурсів, підвищити вихід якісної продукції на 10%, подовжити термін експлуатації складодеталей в оптичних приладах в 3-5 разів.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на Міжнародній науково-технічній конференції "Технология и качество стекла", м.Костянтинівка, 1993 р.; Всеросійській нараді "Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики", Москва, 1995 р.; Міжнародній науково-технічній конференції "Энерго- и ресурсосберегающие технологии в производстве стекла", м.Костянтинівка, 1995 р.; наукових семінарах професорсько-викладацького складу Державного університету "Львівська політехніка" 1991-1996 рр.

Публікації. За результатами проведених досліджень опубліковано 10 наукових праць.

Особистий внесок дисертанта полягає в проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, формулюванні основних положень і висновків, а також впровадженні результатів роботи у виробництво.

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів, висновків та списку літератури. Робота викладена на 150 сторінках машинописного тексту, містить 24 рисунки та 10 таблиць. Список цитованої літератури складає 150 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. Аналітична частина. Розглянуто структурні особливості плюбумсилікатного скла: вивчено будову силікатних угруповань та структурну роль плюбуму в склі з різним вмістом оксиду плюбуму. Проаналізовано основні фізико-хімічні та експлуатаційні властивості оптичного плюбумсилікатного скла. Показано, що екстремальні значення оптичних характеристик плюбумсилікатного скла марок ТФ зумовлюють його широке застосування при конструюванні оптичних систем в оптико-механічних приладах військової техніки та побутового призначення. Поряд з цим плюбумсилікатне скло характеризується низькою хімічною стійкістю, зокрема кислотостійкістю, яка спричиняє появу плям та зниження світлопропускання полірованої поверхні вже в процесі механічної обробки складеталей та появу аберацій при експлуатації в оптичних приладах.

Оскільки властивості скла значною мірою визначаються станом поверхні, її структурою та складом, отже, застосування хімічно нестійкого плюбумсилікатного скла пов'язане з завданням покращення якості та експлуатаційної надійності його поверхні.

Проведено аналіз відомих методів підвищення експлуатаційних властивостей поверхні оптичного скла. Вивчено умови одержання та властивості оксинітридного скла, обґрунтовано доцільність методу модифікування поверхні оксидного скла азотом шляхом газотермічної обробки азотовмісними реагентами. Проаналізовано вплив азотовмісних газів на поверхню скла при підвищених температурах та надлишковому тиску. Розглянуто фізикохімічні передумови утворення змішаних оксинітридних матриць.

На основі проведеного літературного огляду вибрано основні напрямки досліджень.

2. Методики експериментів. Об'єкт дослідження - плюбумсилікатне скло марок ТФ: ТФ1, ТФ5, ТФ8, ТФ10 з вмістом оксиду плюбуму 27 - 40 мол.%. Тяжкі флінти характеризуються високими значеннями густини, показника заломлення, низькою температурою склування та низькою хімічною стійкістю.

Газотермічна обробка плюбумсилікатного скла здійснювалась в вертикальній електричній печі з герметизацією робочо-

го простору при  $375-425^{\circ}\text{C}$ ,  $0,1-1,5\text{ МПа}$ ,  $1-30\text{ год}$ .

Елементний та профільний аналіз поверхневого шару виконувався на електронно-іонному спектрометрі LAS-3000 (фірми "Riber"), з пошаровим розпиленням іонами аргону. Кількісний аналіз здійснювався за методом коефіцієнтів елементної чутливості.

Розрахунок коефіцієнтів дифузії проведено за даними оже-спектроскопії з допомогою методу Матано.

Структурні зміни в поверхневому шарі скла досліджувались з допомогою інфрачервоної спектроскопії відбивання (Specord-80IR). Природу зв'язків в структурі поверхневого шару вивчено з допомогою методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Рентгеноелектронні спектри знято на електронному спектрометрі Series 800 (фірми "Kratos Analytical").

Крайовий кут змочування вимірювався за допомогою катетометра КМ-8. Випробування хімічної стійкості здійснено згідно ГОСТ 13917-82. Мікротвердість визначалась з допомогою піраміди Віккерса на приладі ПМТ-3. Термостійкість оцінювалась згідно ГОСТ 25535-82. Оптичні характеристики виміряно з допомогою еліпсометра ЛЕФ-3М-1 та спектрофотометра СФ-16.

Математична обробка даних проводилась на IBM PS 486.

3. Фізико-хімічні перетворення в поверхневому шарі п्लомбусилікатного скла після газотермічного азотування.  
Взаємодія скла з газами при температурах, близьких до температури склування, супроводжується перетвореннями складу і структури поверхневого шару, внаслідок чого змінюються його властивості. З метою спрямованого використання газових середовищ для покращення властивостей скла важливо знати характер їх взаємодії.

Взаємодія п्लомбусилікатного скла з такими азотовмісними реагентами як аміак та суміші аміаку, оксиду азоту з іншими газами викликає значне розсіювання світлового потоку та зниження світлопропускання. Тому дані реагенти непридатні для модифікування поверхні оптичного п्लомбусилікатного скла.

Газоподібний азот широко застосовується для азотування силікатних розтопів. В роботі азот застосовано для модифікування п्लомбусилікатного скла при температурах, близьких до температури склування.

Необхідною умовою забезпечення та підвищення адсорбції азоту (діаметр молекул азоту дорівнює 0,32 нм) поверхню плюмбумсилікатного скла (діаметр пор - 0,4 нм) є надлишковий тиск газу.

Газотермічна обробка азотом не викликає візуальних змін поверхні плюмбумсилікатного скла. Для отримання більш докладної інформації про вплив азоту на поверхню досліджуваного скла застосовано метод оже-електронної спектроскопії, який є чутливим методом якісного і кількісного складу поверхневого шару.

На оже-спектрах скла після азотування виявлено пік при 380 еВ, що вказує на присутність азоту в поверхневому шарі скла. Причому для скла ТФ10 спостерігається максимальна інтенсивність піка, що свідчить про найбільший вміст азоту в склі з найбільшим вмістом оксиду плюмбуму.

Розподіл елементів в поверхневому шарі плюмбумсилікатного скла, отриманий з використанням комп'ютерних програм на основі даних оже-спектроскопії, вказує на зменшення вмісту кисню після обробки азотом порівняно з вихідним склом. Профілі плюмбуму, силіцію і калію внаслідок азотування залишаються практично незмінними.

Концентрація азоту, розрахована за методом коефіцієнтів елементної чутливості, складає 1-6 ат.%, досягаючи максимальних значень на поверхні та зменшуючись в глибину. Товщина азотованого шару складає 60-100 нм - залежно від хімічного складу скла та параметрів азотування.

Отримані за методом Вольцмана-Матано профілі коефіцієнтів дифузії кисню і азоту свідчать про заміщення кисню на азот у співвідношенні  $3O^{2-}/2N^{3-}$ , що узгоджується з літературними даними про утворення змішаних оксинітридних матриць. Мінімальні значення коефіцієнтів дифузії кисню і азоту в склі марки ТФ1 зумовлені найбільшою концентрацією міцних зв'язків Si-O (Езв.-443 кДж/моль), ймовірність розриву яких при азотуванні є меншою, ніж зв'язків Pb-O (Езв.-310 кДж/моль - для плюмбуму-склоутворювача та 151 кДж/моль - для плюмбуму-модифікатора).

Таким чином, при газотермічній дії азоту має місце адсорбція і дифузійне заміщення кисню на азот в поверхневому шарі плюмбумсилікатного скла.

4. Структура поверхневого шару плюмбумсилікатного скла після газотермічного азотування. Дослідження структури модифікованого шару плюмбумсилікатного скла методом інфрачервоної спектроскопії відбивання показало структурні зміни в його силіційкисневій складовій. Зокрема, зменшення інтенсивностей характеристичних смуг відбивання та зміщення в низькочастотну область свідчить про часткову деполімеризацію силіційкисневого каркасу під впливом азоту. З підвищенням температури, тиску та тривалості азотування ступінь деполімеризації силіційкисневої сітки зростає.

Пряме дослідження природи хімічних зв'язків, що утворюються при входженні азоту в поверхневий шар плюмбумсилікатного скла, стало можливим завдяки застосуванню методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (рис.). Зокрема, зменшення інтенсивності загальної лінії кисню  $O_{1s}$  в азотованому склі підтверджує висновок про дифузійний характер заміщення кисню на азот. Спостерігається зменшення інтенсивностей складових ліній  $O_{1s}$ , які характеризують мостиковий кисень в силіційкисневій сітці ( $O_1$ , Езв. = 533,1 еВ), мостиковий кисень в плюмбумкисневій сітці ( $O_2$ , Езв. = 531,8 еВ) та немостиковий кисень, що зв'язує плюмбум-модифікатор ( $O_3$ , Езв. = 530,9 еВ). Причому радикальні зміни спостерігаються для кисню, зв'язаного з плюмбумом: як складоутворювачем, так і модифікатором. Це вказує на те, що при входженні азоту в основному відбувається розрив зв'язків кисню з плюмбумом, які характеризуються меншими значеннями енергії порівняно з енергією зв'язку кисню з силіцієм.

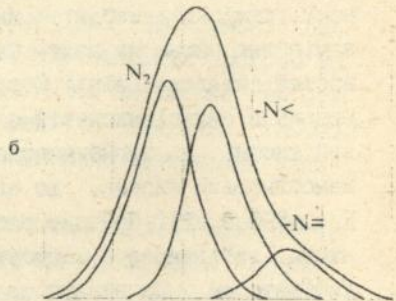
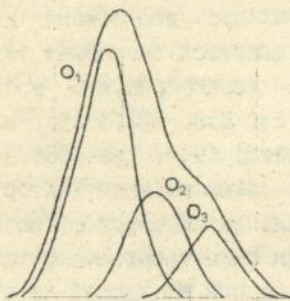
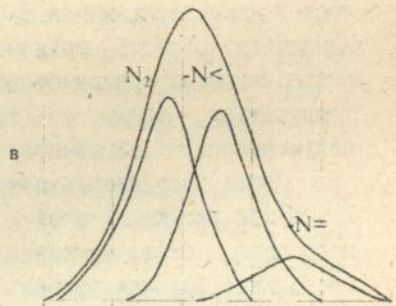
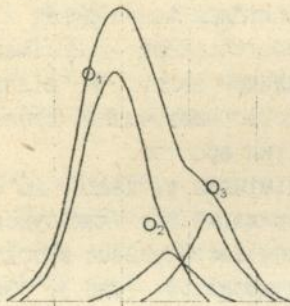
Розклад рентгеноелектронної лінії  $N_{1s}$  на три складових вказує на присутність трьох типів азоту: молекулярного ( $N_2$ , Езв. = 400,5 еВ) та хімічно зв'язаного дво- ( $-N=$ , Езв. = 399,4 еВ) та трикоординованого ( $-N<$ , Езв. = 398,7 еВ) азоту. Сумарна площа піків ( $-N=$ ) та ( $-N<$ ) дещо більша від площі піка ( $N_2$ ), що свідчить про переважання в азотованому плюмбумсилікатному склі хімічно зв'язаного азоту порівняно з фізично розчиненим.

Дослідження ліній силіцію  $Si_{1s}$  (Езв. = 102,6 еВ) та плюмбуму  $Pb_{4f}$  (Езв. = 138,6 еВ) підтверджує характер структурних змін. Спостережуваний від'ємний хімічний зсув в лініях  $Si_{1s}$  та  $Pb_{4f}$  в азотованому склі порівняно з вихідним свідчить

### O1s і N1s спектри скла ТФ10

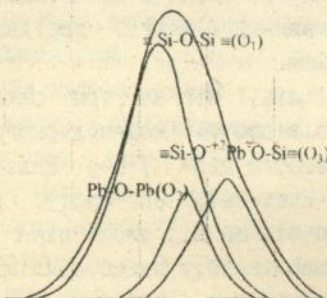
І, відн.од.

І, відн.од.



402 400 398 396

Е. зв. еВ



а

535 533 531 529

Е. зв. еВ

а - вихідне скло

б - після азотування при 425 °С, 1 МПа, 20 год (поверхня)

в - // // // // (на глибині ~ 30 нм)

про зміну їх оточення, а саме заміною зв'язків Si-O та Pb-O на Si-N та Pb-N.

Присутність молекул азоту в поверхневому шарі п्लомбусилікатного скла після газотермічного азотування сприяє підвищенню щільності пакування його структури. Трикоординований азот зумовлює підвищення ступеня зв'язаності силіцій-та п्लомбумкисневої сітки, утворенню поперечних зв'язків між структурними ланцюгами. Двокоординований азот спричиняє збільшення міцності зв'язування п्लомбуму-модифікатора в структурі скла.

Б. Властивості поверхні п्लомбусилікатного скла після газотермічного азотування. Структурні зміни поверхневого шару, зумовлені входженням азоту, викликають зміну експлуатаційних характеристик п्लомбусилікатного скла (табл.).

Оскільки першою стадією взаємодії поверхні скла з водою є змочування, вивчалась гідрофобність поверхні, критерієм якої є крайсвий кут змочування. Дослідження показали, що підвищення гідрофобності поверхні азотованого скла залежить від параметрів азотування. Максимального приросту - на 30% - досягнуто внаслідок обробки п्लомбусилікатного скла азотом при 425°C, 1 МПа, 20 год. Підвищення гідрофобності зумовлене присутністю в поверхневому шарі п्लомбусилікатного скла хімічно інертних до дії води молекул азоту.

При дії води та кислих розчинів на поверхню п्लомбусилікатного скла відбувається екстракція іонів п्लомбуму; тому проведено порівняльні дослідження кінетики їх екстракції з поверхні вихідного та азотованого п्लомбусилікатного скла під дією розчину оцтової кислоти. Встановлено, що вихід іонів п्लомбуму внаслідок азотування скла зменшується на 10% для порошку скла ТФ10 та на 0,1% для пластин з цього ж скла. Така стійкість іонів п्लомбуму до екстракції зумовлена їх міцнішим утримуванням азотом в азотованому склі порівняно з оксидним.

Кислотостійкість оптичного п्लомбусилікатного скла оцінювалась за часом, протягом якого коефіцієнт відбивання скла під дією стандартного розчину оцтової кислоти при стандартній температурі знижувався на 0,4%. Встановлено, що кислотостійкість скла внаслідок азотування зростає в 5-20 разів і залежить від параметрів азотування. Максимальної кисло-

**Експлуатаційні властивості оптичного алюмосилікатного  
скла після газотермічного азотування**

Марка скла	Крайовий кут змочування, град		Хімічна стійкість (час до початку руйнування), год		Мікротвердість, МПа		Термічна стійкість, °С	
	вихідне скло	після азотування	вихідне скло	після азотування	вихідне скло	після азотування	вихідне скло	після азотування
ТФ1	78±2	93±4	0,25	5	3150±50	3950±50	125±5	135±5
ТФ5	70±4	93±3	0,25	5	2870±50	4000±50	120±5	135±5
ТФ8	72±2	92±3	0,25	5	3040±50	3990±50	120±5	135±5
ТФ10	67±3	94±2	0,25	5	2660±50	4000±50	115±5	135±5

тостійкості досягнуто при 425° С, 1 МПа, 20 год.

Вивчення з допомогою електронного мікроскопа поверхні п्लомбумсилікатного скла, витриманого в розчині оцтової кислоти, показало значну різницю в швидкості гідролітичного руйнування вихідного та азотованого скла. Так, якщо поверхня вихідного скла вже після 0,25 год витримування в кислоті набуває ознак руйнування, яке проявляється у вигляді тріщин та відшарувань, то для азотованого скла аналогічні зміни виникають після 3-годинної дії кислоти.

Стійкість до гідролітичного руйнування азотованого скла зумовлена високою міцністю зв'язування п्लомбуму-модифікатора з азотом. Висока хімічна стійкість азотованої поверхні дає можливість перевести п्लомбумсилікатне скло з 4 групи кислотостійкості в 1.

Вимірювання показника заломлення, проведене методом еліпсометрії, показали його підвищення внаслідок газотермічного азотування поверхні досліджуваного скла. Приріст показника заломлення - 0,0006-0,1148 - залежить від параметрів азотування і зумовлений збільшенням щільності пакування структури поверхневого шару внаслідок фізичного розчинення та хімічної взаємодії азоту з оксидними компонентами скла.

Профіль показника заломлення розраховано за еліпсометричними даними із застосуванням моделі неоднорідного поверхневого шару. Встановлено максимальні значення показника заломлення на поверхні азотованого скла та зменшення в глибину, що викликано аналогічним розподіленням азоту в поверхневому шарі.

Світлопропускання п्लомбумсилікатного скла після азотування зменшується в короткохвильовій області та практично не змінюється в робочому діапазоні хвиль (500-1000 нм).

Підвищення мікротвердості п्लомбумсилікатного скла після азотування, зумовлене збільшенням щільності пакування структури поверхневого шару, залежить від хімічного складу скла і параметрів азотування. Максимальне підвищення мікротвердості - в 1,5 рази - спостерігається для скла ТФ10 після газотермічного азотування при 425°С, 1 МПа, 20 год.

Підвищення термостійкості, викликане входженням азоту, складає 10-20°.

Оптимальним режимом газотермічного азотування, який спричинює максимальний приріст експлуатаційних властивостей, є температура 425°C, тиск 1 МПа, тривалість 20 год.

6. Газотермічне азотування оптичних складодеталей та їх промислові випробування. Відомо, що стан свіжополірованої поверхні складодеталей відрізняється від стану поверхні лабораторних зразків після тривалого зберігання, тому некоректно ототожнювати перебіг процесів їх азотування. З метою визначення оптимальних технологічних параметрів газотермічного азотування складодеталей проводились промислові випробування дослідної партії деталей з пльомбусилікатного скла. Оптичні складодеталі з пльомбусилікатного скла марок ТФ1 та ТФ10 ( у вигляді пластин розмірами 20x10x2 мм та призм 30x35x16 мм) піддавались газотермічному азотуванню при надлишковому тиску в вертикальній електричній печі з герметизацією робочого простору.

Випробування здійснено на Ізюмському приладобудівному заводі. Проведено випробування на хімічну стійкість, довговічність та термічну стійкість. Отримані результати показали, що оптимальним режимом азотування оптичних складодеталей з пльомбусилікатного скла є 400°C, 1 МПа, 5 год. Нижча температура та менший час азотування оптичних складодеталей порівняно з лабораторними зразками зумовлений високою реакційною здатністю свіжовідполірованої поверхні деталей, що зумовлює інтенсифікацію процесу азотування.

Газотермічне азотування поверхні складодеталей при оптимальному режимі спричиняє підвищення кислотостійкості в 20 разів, довговічності - в 5 разів, термостійкості - в 1,3 рази.

Радикальне підвищення кислотостійкості азотованої поверхні складодеталей забезпечує збереження якості полірованої поверхні в процесі механічної обробки

Таким чином, газотермічне азотування складодеталей з пльомбусилікатного скла викликає утворення на їх поверхні хімічно стійкого і зміцненого шару з захисними властивостями. Це означає, що в процесі механічної обробки можна уникнути енерго- та трудомісткої операції ручного відсвіжування кожної деталі, що дає можливість зменшити в 2 рази енергоспоживання та підвищити продуктивність праці. Висока експлуа-

таційна надійність поверхні забезпечує збільшення виходу якісної продукції на 10% та подовжує термін експлуатації складеталей в оптичних приладах.

#### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ:

1. Досліджено особливості газотермічної обробки поверхні оптичного п्लомбусилікатного скла азотовмісними реагентами при температурах, близьких до температури склування. Встановлено, що оптимальним азотовмісним реагентом для модифікування поверхні п्लомбусилікатного скла є азот.
2. Вперше виявлено присутність азоту внаслідок газотермічної обробки азотом **поверхні** п्लомбусилікатного скла. За даними оже-електронної спектроскопії товщина азотованого шару залежить від вмісту оксиду п्लомбуму в склі та параметрів азотування, і складає 60-100 нм, при вмісті азоту 1-6 ат.%
3. При газотермічному азотуванні поверхні п्लомбусилікатного скла відбуваються фізико-хімічні процеси адсорбції, фізичного розчинення, хімічної взаємодії. Встановлено, що при входженні азоту відбувається заміщення кисню на азот у співвідношенні  $3O^{2-} / 2N^{3-}$ .
4. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії встановлено присутність фізично розчиненого та хімічно зв'язаного дво- та трикоординованого азоту в поверхневому шарі азотованого п्लомбусилікатного скла. Входження азоту сприяє ущільненню структури поверхневого шару, збільшенню ступеня зв'язаності структурної сітки та утворенню поперечних зв'язків між структурними ланцюгами, а також збільшенню міцності зв'язування п्लомбуму-модифікатора в структурі скла.
5. Газотермічне азотування поверхні п्लомбусилікатного скла викликає підвищення крайового кута змочування (гідрофобності) в 1,2-1,3 рази. Вивчення кінетики екстракції іонів п्लомбуму з поверхні скла та швидкості гідролітичного руйнування показали підвищення стійкості азотованої поверхні до дії розчинів кислот. Кислотостійкість п्लомбусилікатного скла внаслідок га-

зотермічного азотування зростає в 20 разів, що дає можливість перевести скло з 4 групи кислотостійкості в 1 (згідно ГОСТ 13917-82). Мікротвердість азотованого пльомбусилікатного скла зростає в 1,5 рази ; підвищення термостійкості - на 10-20°.

6. Максимальний приріст показника заломлення внаслідок азотування складає 0,1148. Вивчення профілю показника заломлення показало його максимальні значення на поверхні та зниження в глибину поверхневого шару. Світлопропускання в робочому діапазоні довжин хвиль практично не змінюється.
7. Оптимальний режим азотування оптичного скла складає 425°С, 1 МПа, 20 год, оптичних складеталей - 400°С, 1 МПа, 5 год.
8. Промислові випробування оптичних складеталей з азотуванням поверхню, проведені на Ізюмському приладобудівному заводі, показали, що розроблений спосіб газотермічного азотування поверхні дає можливість усунути операцію відсвіжування на етапі механічної обробки складеталей . Це істотно підвищує продуктивність праці та забезпечує економію енергоресурсів. Висока експлуатаційна надійність азотованої поверхні пльомбусилікатного скла забезпечує отримання якісних складеталей при нанесенні просвітлювальних покриттів, внаслідок чого зростає вихід якісної продукції та подовжується термін експлуатації оптичних приладів.

Основні положення дисертації викладені в роботах:

1. Китьк И.В., Яцишин И.Н., Тягнирядко (Жук) Л.В. Квантово-химическое прогнозирование спектральных характеристик свинцовосиликатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1994. N 5. С. 598-602.
2. Яцишин И.Н., Козій О.І., Тягнирядко (Жук) Л.В. Газотермическое азотирование поверхности оптического фосфатного и силикатного стекла // Физ. и хим. стекла. 1996. Т.22. N 5. С. 609-613.
3. Яцишин И.М., Козій О.І., Тягнирядко (Жук) Л.В. Хімічна стійкість ультрафосфатного скла, обробленого газовою су-

- мішко  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$  // Вісник ДУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". 1993. N 270. С. 103-105.
4. Яцишин Й.М., Козій О.І., Тягнирядко (Жук) Л.В. Дослідження впливу термохімічного оброблення поверхні оптичних свинцевофосфатних скел на крайовий кут змочування // Вісник ДУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". 1994. N 276. С. 130-132.
  5. Тягнирядко (Жук) Л.В. ІЧ-спектри відбивання плюмбійсилікатних скел після термохімічної обробки // Вісник ДУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". 1995. N 285. С.136-137.
  6. Тягнирядко(Жук) Л.В. Оптичні властивості поверхні плюмбійсилікатного скла, модифікованого азотом // Вісник ДУ"Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". 1996. N 298. С.148-150.
  7. Яцишин Й.М., Козій О.І., Тягнирядко (Жук) Л.В. Вплив газотермічної обробки на властивості свинцевофосфатних скел // Тез. докл. Междунар. научно-техн. конф. "Технология и качество стекла". Константиновка. 1993. С.67.
  8. Яцишин И.Н., Козий О.И., Тягнирядко (Жук) Л.В. Газотермическое азотирование поверхности оптического стекла // Тез. докл. конф. "Наука и технол. силик. м-лов в совр. усл. рыночной экономики". Москва. 1995. С. 174.
  9. Яцишин Й.М., Козій О.І., Тягнирядко (Жук) Л.В. Поверхнєве азотування оптичного плюмбійового скла // Тез. докл. Междунар. научно-техн. конф. "Энерго- и ресурсосберегающие технологии в производстве стекла". Константиновка. 1995. С.28.
  10. Додатне рішення по заявці N 94107231 від 25.12.96 р. Яцишин Й.М., Козій О.І., Тягнирядко (Жук) Л.В. Спосіб обробки плюмбійсилікатного скла.

ЖУК Л.В. Газотермическое азотирование поверхности оптического свинцовосиликатного стекла.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 "Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов". Государственный университет "Львівська політехніка". Львов.

1997.

Защищается 10 научных работ, которые содержат результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса газотермического азотирования с целью повышения эксплуатационных свойств поверхности оптического свинцовосиликатного стекла.

Исследованы структурные изменения в поверхностном слое азотированных свинцовосиликатных стекол. Установлены закономерности влияния параметров газотермического азотирования (температуры, давления, продолжительности) на повышение химической и термической устойчивости, микротвердости, оптических характеристик.

Осуществлено промышленное внедрение предложенных технических решений, приведены данные их экономической эффективности.

Zhyk L.V. Gaseous-thermal surface nitridation of the optical lead-silicate glasses.

Thesis for gaining the Degree of Candidate of sciences (Engineering) 05.17.11 "Chemistry and technology of silicate and refractory nonmetallic materials". State University "Lvivska polytechnika". Lviv, Ukraine, 1997.

10 scientific papers are defended, containing theoretical and experimental investigation results of the gaseous-thermal surface nitridation process of the optical lead-silicate glasses. Surface nitridation was used for improving of glass properties.

Structural modifications of surface layer lead-silicate glasses caused by nitrogen incorporation were investigated. We have determined the influence of parameters of process gaseous treatment (temperature, pressure and duration) on the improving of chemical and thermal durability, microhardness, optical characteristics.

The proposed design were implemented into industry. The data on economic efficiency are presented.

Ключові слова: газотермічне азотування, поверхня, плюм-бумсилікатне скло, експлуатаційні властивості, хімічна стійкість, азот, фізичне розчинення, хімічна взаємодія.

*Л.В. Жык*

Підл. до друку 30.12.96. Формат 60x84<sup>I</sup>/16  
Папір друк. № 2. Офс. друк. Умов. друк. арк. 1  
Умов. фарб.-відб. 1 Умовно-видав. арк. 0 93  
Тираж 100 прим. Зам. 484. Безплатно

ДУЛП 290646 Львів-ІЗ, Ст. Бандери, 12

Дільниця оперативного друку ДУЛП  
Львів, вул. Городоцька, 28Б

461040

AB 36.622

THE STATE OF CALIFORNIA  
COUNTY OF \_\_\_\_\_  
I, \_\_\_\_\_, County Clerk of said County, do hereby certify that the foregoing is a true and correct copy of the \_\_\_\_\_  
as the same appears from the records of said County.

\_\_\_\_\_ County Clerk