

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

(повне найменування інституту, факультету)

**КАФЕДРА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КЕРАМІКИ ТА СКЛА**

(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»

УДК 666.1.056

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Б.Ю. Корнілович  
(підпис) (ініціали, прізвище)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 р.

**Магістерська дисертація**

**на здобуття ступеня магістра**

**зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»**

**на тему: «Підвищення міцності виробів зі скла шляхом їх поверхневого  
модифікування»**

Виконала:

студентка IV курсу, групи ХМ-61м

Жиліна Альона Ігорівна \_\_\_\_\_

Керівник:

професор, к.т.н., доцент

Племянніков М. М. \_\_\_\_\_

Рецензент:

доцент кафедри ХТКМ к.т.н., доцент

Глуховський І. В. \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій магістерській  
дисертації немає запозичень з праць  
інших авторів без відповідних  
посилань.

Студентка \_\_\_\_\_

Київ – 2018 року

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

**ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

(повне факультету)

**КАФЕДРА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КЕРАМІКИ ТА СКЛА**

(повна назва кафедри)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність – 161 «Хімічні технології та інженерія»

Спеціалізація – «Хімічні технології кераміки і скла»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ **Б.Ю. Корнілович**  
(підпис) (ініціали, прізвище)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 р.

**ЗАВДАННЯ  
на магістерську дисертацію студенту  
Жиліній Альоні Ігорівні**

1. Тема дисертації «Підвищення міцності виробів зі скла шляхом їх поверхневого модифікування», науковий керівник дисертації Племянніков Микола Миколайович професор, к.т.н., доцент, затверджені наказом по університету від «23» квітня 2018 р. № 1208-с

2. Термін подання студентом дисертації 10.05.2018 р.

3. Об'єкт дослідження

Листове флоат-скло, модифіковане піролітичним способом оксидами олова і титану, а також модифіковане хімічними методами: травленням в кислотах і іонним обміном

4. Предмет дослідження

Механічні властивості: міцність на згин, мікротвердість

5. Перелік завдань, які потрібно розробити

Теорія і показники міцності силікатних стекел.

Методи підвищення міцності.

Методи статистичного аналізу показників міцності за теорією Гаусса.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу

Показники міцності на згин і мікротвердість вихідного флоат-скла і скла, модифікованого піролітичним методом оксидами олова і титану

Показники міцності на згин і мікротвердість листового скла, модифікованого хімічними методами: травленням в кислотах і іонним обміном

7. Орієнтовний перелік публікацій

Моделювання фотокаталітичного самоочищення скла

Показники міцності скла, модифікованого іонним обміном

9. Дата видачі завдання 01.09.2017 р.

#### Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Бібліографічний і патентний пошук за темою дисертації	01.09.2017 - 30.09.2017	
2	Аналіз існуючих методів зміцнення скла. Складання плану теоретичних і експериментальних досліджень	01.10.2017 - 15.10.2017	
3	Дослідження показників міцності флоат-стекло, модифікованих піролітичним методом оксидами олова і титану	16.10.2017 - 30.11.2017	
4	Модифікування листового скла хімічним травленням в кислотах	01.12.2017 - 31.12.2017	
5	Дослідження показників міцності стекло, зміцнених хімічним травленням	01.01.2018 – 28.02.2018	
6	Модифікування листового скла методом іонного обміну	01.03.2018 – 31.03.2018	
7	Дослідження показників міцності стекло, зміцнених іонним обміном	01.04.2018 – 15.04.2018	
8	Обробка результатів експериментів	16.04.2018 – 30.04.2018	
9	Написання дисертації, оформлення ілюстративного матеріалу	01.05.2018 – 10.05.2018	

Студент

\_\_\_\_\_

А.І. Жиліна

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

\_\_\_\_\_

М.М. Племянніков

(ініціали, прізвище)

## РЕФЕРАТ

Об'єм - 115 стор., рис. - 52, табл. - 23, посилань - 99 найменувань

Об'єкт дослідження. Флоат-скло з піролітичним покриттям з оксидів олова й титану. Листове віконне скло. Стекло, піддане поверхневій модифікації з метою його зміцнення.

Ціль роботи. Вивчити методи модифікації поверхні скла з метою збільшення міцності виробів. Порівняти ефективність різних методів зміцнення.

Методи дослідження. Дослідження поверхневої електропровідності флоат-скла, модифікованого оксидом олова. Дослідження фотокаталітичної активності флоат-скла, модифікованого оксидом титану.

Іонообмінне зміцнення скла. Зміцнення скла методом хімічного травлення.

Визначення мікротвердості й міцності на вигин вихідного й зміцненого скла.

ФЛОАТ-СКЛО, ПІРОЛІЗ, МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ, ЗМІЦНЕННЯ СКЛА, МІКРОТВЕРДІСТЬ, МІЦНІСТЬ НА ВИГИН

## РЕФЕРАТ

Объем - 115 стр., рис. - 52, табл. - 23, ссылок - 99 наименований

Объект исследования. Флоат-стекло с пиролитическим покрытием из оксидов олова и титана. Листовое оконное стекло. Стекло, подвергнутое поверхностной модификации с целью его упрочнения.

Цель работы. Изучить методы модификации поверхности стекла с целью увеличения прочности изделий. Сравнить эффективность разных методов упрочнения.

Методы исследования. Исследование поверхностной электропроводности флоат-стекла, модифицированного оксидом олова. Исследование фотокаталитической активности флоат-стекла, модифицированного оксидом титана.

Ионообменное упрочнение стекла. Упрочнение стекла методом химического травления.

Определение микротвердости и прочности на изгиб исходного и упрочненного стекла.

ФЛОАТ-СТЕКЛО, ПИРОЛИЗ, МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ, УПРОЧНЕНИЕ СТЕКЛА, МИКРОТВЕРДОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ НА ИЗГИБ,

## THE ABSTRACT

Consist of 115 pages, fig. 52, tab. 23, references 99 items

Object of study. Float glass with pyrolytic coating of tin and titanium oxides. Sheet glass pane. Glass, subjected to surface modification to strengthen it.

Objective. To study methods of modification of glass surface in order to increase the strength of products. Compare the effectiveness of different methods of strengthening.

Methods of research. Investigation of the surface conductivity of float glass modified with tin oxide. Study of the photocatalytic activity of float glass modified with titanium oxide.

Ion-exchange hardening of glass. Glass hardening by chemical etching.

Determination of microhardness and bending strength of the initial and strengthened glass.

FLOAT-GLASS, PYROLYSIS, SURFACE MODIFICATION, GLASS FITTING, MICROHARDNESS, BENDING STRENGTH.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	10
1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МІЦНОСТІ СКЛА .....	13
1.1. Теоретична міцність .....	13
1.2. Міцність реального скла .....	15
1.3. Статистична природа міцності скла .....	23
1.4. Масштабний фактор міцності .....	24
1.5. Конструкційна міцність.....	24
2. МЕТОДИ ЗМІЦНЕННЯ СКЛА .....	26
2.1. Підвищення якості поверхні .....	26
2.1.1. Механічне полірування .....	27
2.1.2. Вогневе полірування.....	29
2.1.3. Хімічне полірування .....	30
2.2. Створення залишкових стискаючих напружень.....	31
2.2.1. Зміна ТКЛР поверхневого шару .....	32
2.2.1.1. Емалювання .....	33
2.2.1.2. Вилуговування .....	33
2.2.1.3. Високотемпературний іонний обмін .....	35
2.2.1.4. Термічна кристалізація .....	36
2.2.1.5. Іонообмінна кристалізація .....	37
2.2.2. Загартування .....	38
2.2.3. Іонообмінне зміцнення.....	41
2.3. Інші методи зміцнення скла.....	44
3. ТЕХНІКА ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	46
3.1 Випробування зразків скла на міцність .....	46

3.1.1 Межа міцності скла при вигині .....	46
3.1.2. Статистична обробка результатів випробувань на міцність .....	46
3.2. Дослідження мікротвердості .....	50
3.3. Хімічні методи зміцнення скла .....	52
3.3.1. Зміцнення скла методом іонного обміну .....	52
3.3.2. Зміцнення скла методом травлення .....	53
3.4. Електрофізичні параметри електропровідного покриття.....	54
3.5. Фотокаталітичні властивості покриття з TiO <sub>2</sub> .....	56
4. ДОСЛІДЖЕННЯ МІЦНОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ФЛОАТ СТЕКОЛ .....	60
4.1 Показники міцності вихідного флоат-скла .....	61
4.1.1 Міцність на згин вихідного флоат-скла .....	61
4.1.1.1 Напруження розтягу з боку “газової” сторони.....	61
4.1.1.2 Напруження розтягу з боку флоат-сторони.....	63
4.1.2 Міцність на згин флоат-скла після механічної обробки .....	65
4.1.3 Мікротвердість вихідного флоат-скла.....	66
4.2 Показники міцності скла, модифікованого TiO <sub>2</sub> .....	69
4.2.1 Міцність на згин скла, модифікованого TiO <sub>2</sub> .....	69
4.2.1.1 Напруження розтягу з боку модифікованої сторони.....	69
4.2.1.2 Напруження розтягу з боку немодифікованої сторони..	70
4.2.2 Мікротвердість скла, модифікованого TiO <sub>2</sub> .....	72
4.3 Показники міцності скла, модифікованого SnO <sub>2</sub> .....	73
4.3.1 Міцність на згин скла, модифікованого SnO <sub>2</sub> .....	73
4.3.1.1 Напруження розтягу з боку модифікованої сторони.....	73
4.3.1.2 Напруження розтягу з боку немодифікованої сторони..	75
4.3.2 Мікротвердість скла, модифікованого SnO <sub>2</sub> .....	76



5. ХІМІЧНІ МЕТОДИ ЗМІЦНЕННЯ СКЛА .....	78
5.1. Зміцнення скла методом іонного обміну.....	78
5.1.1 Теорія зміцнення скла методом іонного обміну.....	78
5.1.2 Експериментальна апробація іонообмінного зміцнення скла.....	81
5.2. Зміцнення скла методом травлення (видалення дефектного поверхневого шару). .....	86
5.2.1 Теорія зміцнення скла методом травлення .....	86
5.2.2 Експериментальна апробація зміцнення скла методом травлення.....	87
5.3. Мікротвердість скла.....	90
6. СТАРТАП ПРОЕКТУ .....	94
6.1. Маркетинговий аналіз стартап-проекту .....	94
6.2. Ідея проекту .....	95
6.3. Опис ідеї проекту (товару, послуги, технології).....	100
6.4. Висновки по стартап-проекту.....	104
ВИСНОВКИ.....	105
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ .....	107
ДОДАТКИ.....	114

## ВСТУП

Одним з найважливіших технологічних матеріалів, що широко застосовується в будівництві, оптиці, виробництві лабораторного й побутового посуду, електроніці є скло. Вплив зовнішніх факторів дуже впливає на його вибір, оскільки воно повинне відповідати певним фізико-хімічним і механічним властивостям.

Однак, при всій винятковості цінних властивостей скла, одночасного поєднання деяких властивостей, які є абсолютно не досяжні для інших матеріалів сучасної техніки, не всі показники властивостей залишаються на належному рівні. Прикладом тому можуть бути показники міцності. Міцність – саме слабке місце скла, а якщо казати в утилітарному розумінні, – виробів зі скла.

Показники багатьох властивостей (фізичних, фізико-хімічних, хімічних) кінцевих скловиробів можна досить легко поліпшити шляхом модифікації поверхні такого виробу.

Під модифікацією поверхні варто розуміти певний механічний, термічний, хімічний (та інші) впливи на поверхню виробу зі скла, що призводять до кардинальної зміни експлуатаційних властивостей виробу у цілому. При цьому сам поверхневий шар видозмінюється або хімічно, або структурно-фізично на дуже невелику глибину: від рівня нанометрів (нанотехнології) до декількох мікрометрів.

Впровадження модифікуючих агентів у поверхневий шар скла дозволяє підвищити його експлуатаційні властивості, механічну міцність, забезпечити регулювання оптичних властивостей, а також одержати можливість фарбування скла у різні кольори. У вітчизняній й закордонній промисловості для зміни фізико-хімічних властивостей скла використовуються новітні технології: лазерна обробка, методи дифузійної модифікації, катодного розпилення, плазмова технологія нанесення покриттів. Застосування

зазначених способів обробки скла зв'язано зі спеціальною підготовкою матеріалу впровадження, необхідністю створення вакууму, контрольованої захисної атмосфери, високим рівнем енергоспоживання.

Основна маса досліджень методів обробки скла присвячена вакуумним способам і створенню непроникаючих покриттів, які піддані фізичному й хімічному впливу.

Старіння скла починається практично відразу ж після його виготовлення. Вплив атмосфери активізує цей процес. Випадання "кислих" дощів, вплив на поверхню скла поверхневих газів, що містяться у повітрі, приводить до інтенсивного старіння стекол, що неминуче несе за собою зміну їхніх властивостей.

У дійсності ж вода, що конденсується й тривало втримується на поверхні скла, інтенсифікує так званий процес вилугування. Він полягає у постійному "вимиванні" іонів металу спочатку з поверхневого шару, що приводить до перерозподілу іонів у глибинних шарах скла й, у свою чергу, сприяє більш сильному розчиненню іонів металу з поверхні.

Внаслідок цих процесів відбувається руйнування кремнекисневих зв'язків, що веде до збільшення пористості поверхні скла й ще більш активної її взаємодії з атмосферою. В остаточному підсумку процес стає необоротним

Вихід з даної ситуації тільки один – змінити хімічний склад поверхні скла. Одночасно необхідно "згладити" шорсткість скла, щоб не накопичувати забруднювачі, що втримуються механічно.

Подібна модифікація поверхні можлива, якщо використовувати низькомолекулярні реагенти з низькою в'язкістю, здатні заповнити наявні "заглиблення" поверхні. Одночасно ці агенти повинні вступати у хімічну взаємодію з поверхнею скла, щоб утворити суцільний, міцний й досить тонкий захисний шар.

Склоподібна поверхня може бути наділена різними функціями. Сюди відносяться, наприклад, енергозберігаючі поверхні (стекла з низькою

випромінювальною здатністю й сонцезахисні стекла), затемнені стекла, самоочисні стекла, стекла зі зміцненою поверхнею, стекла з поліпшеною хімічною стійкістю, біосумісні стекла й так далі. У цих областях застосування істотну роль відіграє поверхня скла, а функціональні характеристики, які відсутні у вихідної склоподібної поверхні, можуть бути отримані шляхом зміни композиції скляної поверхні. При цьому нові функціональні характеристики можуть виникати винятково з нової композиції скла або ж нова композиція буде забезпечувати поверхню для приєднання до скла різних покриттів, або можлива комбінація цих двох способів.

У сучасному світі людину всюди оточує скло. Це вітрини, двері, вікна, дзеркала й багато чого іншого. Використання звичайного скла небезпечно й часом заподіює чимало шкоди. Зміцнене скло має не тільки естетичні якості, але є ще й надійною гарантією спокою людини. Це справжня знахідка для архітекторів, що вирішують проблему міцного й довговічного засклення. Таке скло може набувати цінні властивості:

- більшу механічну міцність виробів;
- підвищену безпеку від поразки осколками.
- будь-яке фарбування й регулювання ступеня проходження сонячної енергії, у тому числі захист від ультрафіолетового випромінювання;
- захист від радіовипромінювання;
- додаткове енергозбереження.

Оскільки найбільш „слабке місце” серед експлуатаційних властивостей скловиробів є показники міцності, у даній роботі будуть розглянуті методи модифікування поверхні скла, що здатні поліпшити саме ці характеристики.

# 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МІЦНОСТІ СКЛА

Серед новітніх технологій модифікації поверхні скла з метою підвищення його міцності суттєве місце посідає іонообмінна технологія. Вона може бути використана для: зміцнення ситалів та інших склокристалічних матеріалів [1-6]; флокуляції гелю при виробництві керамічного паперу, плит, плівок, покриттів [7]; підвищення роздільної здатності й інтенсивності катодолюмінесценції екранів електровакуумних приладів [8]; підвищення хімічної стійкості стекол спеціальних складів [9]; одержання поверхневої провідної плівки [10]; формування параболічних поверхонь [11]; маркування скловиробів; додання скла фотохромного ефекту [12]; виготовлення акустичних лінз [13, 14]; одержання планарних і плоских хвилеводів (лінз, сфер) [15-22]; вивчення будови скла [23,24]; одержання іоноселективних електродів [25].

Можливості застосування іоннообмінної технології для модифікації властивостей силікатних стекол визначаються двома, їм властивими, фундаментальними властивостями: здатністю обмінювати свій лужний іон (а за певних умов і лужноземельний) на іон із зовнішнього джерела й домінуючим впливом сполуки, структури й стану поверхні на фізико-хімічні параметри, що дає необмежені можливості матеріалознавцям.

## 1.1. Теоретична міцність

Міцність ідеального бездефектного твердого тіла визначається силами зв'язку між правильно розташованими атомами [26-30]. Теоретична міцність – це критичне напруження, яке необхідно квазістатично (повільно) прикласти до ідеального тіла, щоб викликати його необоротну дисоціацію. Точні розрахунки теоретичної міцності вимагають знання структури тіла й потенціалу міжатомної взаємодії. Для таких складних матеріалів як силікатне скло визначити ці параметри на сучасному рівні розвитку науки не

представляється можливим. Тому в оцінці теоретичної міцності обмежуються приблизними методами. Один з них заснований на спрощеній схемі взаємодії двох атомних шарів (рис. 1.1). Руйнування у цьому випадку зводиться до дисоціації на атомні площини. У міру розтягання крива зміни напруги між атомними площинами проходить через максимум. Максимальній (критичній) напрузі  $\sigma_k$  відповідає теоретична міцність  $P_T$ .

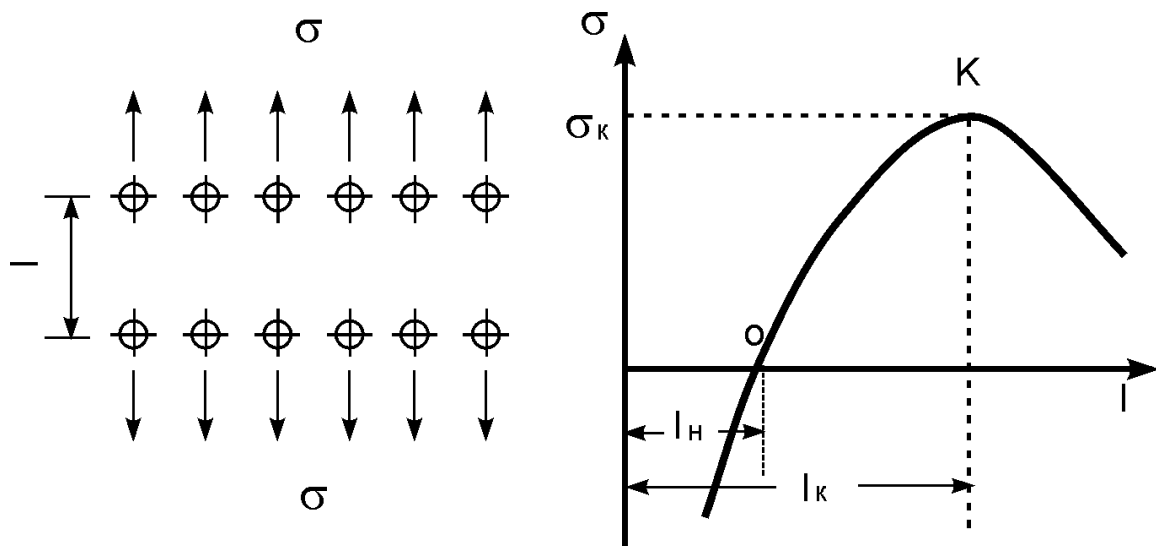


Рис. 1.1. До оцінки теоретичної міцності твердого тіла

Для оцінки  $\sigma_k$  ділянка ОК кривої  $\sigma$ - $l$  можна апроксимувати частиною синусоїди  $\sigma = \sigma_k \sin [2p(1-l_0)/l_0]$ , відношення  $(1-l_0)/l_0$  – як відносне подовження  $l$ , а кут нахилу дотичній у точці O – як модуль пружності  $E=(d\sigma/dl)_{l=0}$ . Тоді

$$\sigma_k = E/2p. \quad (1.1)$$

Модуль пружності силікатних стекел становить приблизно 70000 МПа. Стало бути їхня теоретична міцність оцінюється величиною порядку 10000 МПа [1]. Результати оцінки  $P_T$  іншими методами наведені у табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Теоретична міцність стекол

Скло	$P_T$ , МПа	Автор, рік
Силікатне	6550	Демишев, 1964
Силікатне	6000-12000	Френкель, 1952
Силікатне	1200	Гриффіт, 1921
Силікатне	13500-24000	Пухнув, 1973
Силікатне	16300	Тайсон, 1966
Кварцове	13600	Кондон, 1954
Кварцове	25000	Пухнув, 1973
Кварцове	25080	Нараи-сабо, 1960

### 1.2. Міцність реального скла

На відміну від теоретичної міцності, міцність реального скла не є фізично обґрунтованим параметром [31-46]. Вона залежить від хімічного складу й технології виробництва скла, техніки виготовлення зразків і їхніх розмірів, фізико-хімічних властивостей навколишнього середовища й температури іспиту, швидкості та тривалості навантаження. Міцність скла, як і міцність будь-якого іншого твердого тіла, залежить від виду деформації. На практиці скловиріб може піддаватися розтягання, стиску, крутінню та їхнім комбінаціям. У переважній більшості випадків скло руйнується від розривних напруг при вигині. При випробуванні скла на міцність виключення впливу геометрії зразка й одержання порівняльних характеристик досягається використанням стандартних зразків у вигляді стрижнів, смужок і пластин квадратної або круглої форми. При дотриманні умов випробувань, відображених на рис. 1.2, межа міцності обчислюється по формулі:

$$P = 3RL/2b^2, \quad (1.2)$$

Одиниці виміру міцності:  $1 \text{ кгс/мм}^2 = 9.81 \text{ Н/мм}^2 = 9.81 \text{ МПа}$ .

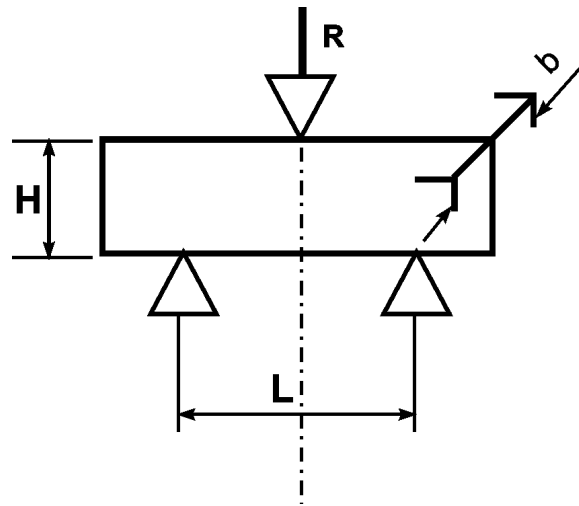


Рис. 1.2. Схема навантаження зразка при визначенні міцності

Для пояснення залежності міцності скла від різних факторів залучаються уявлення класичної механіки руйнування (КМР), енергетичної теорії руйнування Гриффіта (ЕТР), лінійної механіки руйнування (ЛМР) і кінетичної теорії руйнування (КТР).

КМР, вважаючи скло ідеально пружним суцільним тілом, визначає міцність як прикладену зовні напругу, що розтягує і руйнує його на частини, між якими відсутні зв'язки:

$$\sigma_m^3 = P, \quad (1.3)$$

де  $\sigma_m$  - зовнішнє напруження;  $P$  - межа міцності.

Згідно ЕТР скло руйнується, якщо

$$\sigma_c^3 = P_T, \quad (1.4)$$

де  $\sigma_c$  - напруження на кінчику найнебезпечнішої тріщини;  $P_T$  - теоретична міцність.

У ЛМР питання про міцність розглядається як процес поширення тріщини через симетричне розкриття (тип I) або за рахунок поздовжніх (тип II) і поперечних (тип III) зсувних переміщень (рис. 1.3). Тріщиностійкість (в'язкість руйнування) матеріалу виражається через коефіцієнт інтенсивності



напруження (КІН)  $K_i$ , де  $i$  - тип тріщини. Ріст тріщини у крихкому тілі звичайно відбувається по типу I або близькому до нього, і умова руйнування задається формулою:

$$K_{Ic}^3 = K_I, \quad (1.5)$$

де  $K_{Ic}$  - критичний коефіцієнт інтенсивності напруження (ККІН).  
Одиниця виміру КІН:  $1 \text{ кгс/мм}^{3/2} = 9.81 \text{ Н/мм}^{3/2} = 0.31 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

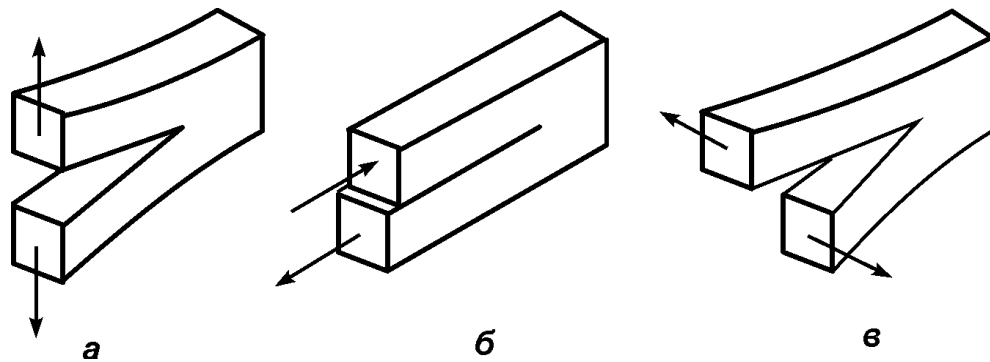


Рис. 1.3. Типи деформації тріщини. а - тип I, б - тип II, в - тип III.

Кінетична теорія руйнування заперечує поняття межі міцності, але вводить поняття довговічності матеріалу, що детермінована кінетикою нагромадження розірваних зв'язків (субмікроскопічних руйнувань). Згідно КТР, прикладене до тіла напруження, саме руйнування не викликає, а знижує потенційні бар'єри й тим самим активує термофлуктуаційний процес, що приводить до розриву зв'язків між сусідніми атомами.

У світлі цих концепцій розглянемо вплив різних факторів на міцність скла.

**Вплив стану поверхні.** Міцність силікатного скла, випробовуваного при кімнатних умовах, коливається у дуже широких межах – від 3 до 5000 МПа. Нижній рівень відповідає склу, яке було піддано твердому абразивному впливу, верхній – склу, при виробництві й випробуванні якого був виключений усякий контакт з твердими тілами. Цей рівень, ймовірно,

близький до природної міцності, обумовленої характерним масштабом мікронеоднорідності структури скла. Такий великий розкид, а також невідповідність міцності реального скла теоретичної вперше були пояснені Гриффітом наявністю у склі (і насамперед на його поверхні) дефектів типу тріщин.

Гриффіт, виходячи із припущення, що збільшення тріщини відбувається тоді, коли величина напруження в її вершини досягає теоретичної міцності ( $\sigma_c = P_T$ ), а прикладене у цей момент до зразка номінальне напруження відповідає межі його міцності ( $\sigma_m = P$ ), для плоскої деформації одержав наступну формулу:

$$P = \{2Eg/[pc(1-m)^2]\}^{1/2}, \quad (1.6)$$

де  $E$  - модуль Юнга;  $g$  - вільна поверхнева енергія;  $m$  - коефіцієнт Пуассона;  $c$  - глибина тріщини, а у більш загальному випадку – лінійний параметр, що характеризує дефектність поверхні. Для плоского напруженого стану  $(1-m)^2=1$ .

Правильність ЕТР до рівня міцності приблизно 200 МПа підтверджується виконанням умови  $P \cdot c^{-1/2} = \text{const}$  (рис. 1.4).

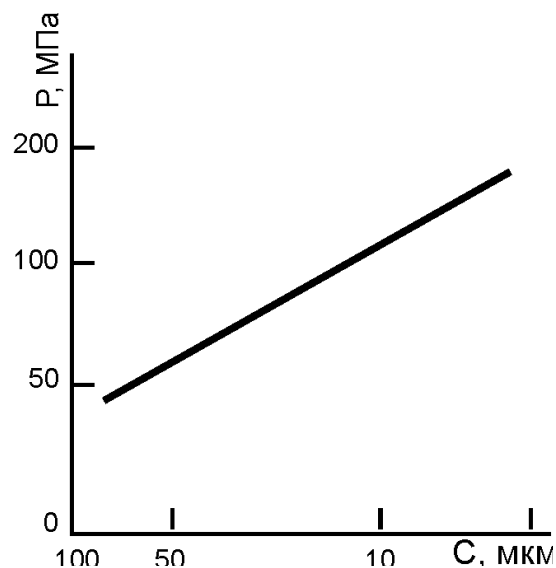


Рис. 1.4. Залежність міцності листового скла від глибини тріщини

**Вплив хімічного складу.** Механічну міцність скла умовно можна розділити на дві взаємообумовлюючі складові: міцність, обумовлену структурою, і міцність, обумовлену дефектами (пороками). Розрізняти вплив цих складових на вимірювану величину міцності непросто. Наприклад, міцності поверхонь натрієво-кальцієво-силікатного та алюмосилікатного стекел, отриманих у промислових умовах, відрізняються у 2-3 рази. Чи викликане це розходження однорідністю стекел, обумовленою технологічними особливостями виробництва або хімічним складом, - невідомо. Шляхом підвищення температури й тривалості варіння й наступним швидким охолодженням розплаву можна одержати натрієво-кальцієво-силікатне скло, міцність якого буде не нижче міцності алюмосилікатного скла.

До структурних факторів, що чинять вплив на міцність, відносяться: ступінь зв'язаності кремнекисневого каркасу; координаційний стан і валентність катіонів; ступінь поляризації іонів; компактність упакування іонів у структурі; хімічна й фізична однорідність.

**Вплив технології виробництва.** Реальне скло, отримане у заводських умовах, містить величезне число дефектів, що обумовлюють його міцність. Їх можна розділити на пороки самого скла й пороки, що залежать від умов формування. Невід'ємними пороками технічного скла є гази, камені й свилі.

Газові включення (міхури) роблять термічний, механічний і хімічний вплив. Особливо небезпечні міхури, розташовані поблизу поверхні. Якщо температурне розширення каменю (непроварена шихта, шматочки вогнетривів кладки печі, продукти кристалізації, склоподібні неомогенності) більше, ніж у скла, у прикордонному шарі утворюються напруження, що розтягують, і що приводять до тріщиноутворенню. Основними причинами утворення свилей (скло в склі) є гідродинамічні й фізико-хімічні недосконалості процесів скловаріння й розчинення. Свиль з'єднана зі склом

через дифузійні прикордонні шари й відрізняється не тільки складом, але й термічним і структурним станом.

Відомо близько 100 пороків формування, у тому чи іншому ступені, що впливають на міцність скла. Основними є: зморшки, “рух”, кута поверхня, смугастість, складки, хвилястість, “фідерна хвиля”, тріщини, посічки, відколи, відбитки, “слізки”, пригар, жолоблення, борозенки.

**Вплив швидкості й тривалості навантаження.** Зі зменшенням швидкості й зі збільшенням тривалості навантаження міцність скла знижується. При дуже тривалому навантаженні міцність може скласти 1/3 величини, отриманої при короткочасних випробуваннях. Тому варто розрізняти умовно-миттєву міцність  $P_0$ , що характеризує опір скла швидкому навантаженню; тривалу міцність  $P_{t_1}$ , обумовлену напругою, що викликає руйнування за проміжок часу  $t_1$ ; межа тривалої міцності  $P_t$ , що відповідає напрузі, що не викликає руйнування за доступне для огляду час впливу навантаження  $t$ . Для силікатного скла величина міцності без обліку явища „втомленості” може бути обмірювана при тривалості навантаження, не перевищуючої  $10^{-4} - 10^{-3}$  секунд.

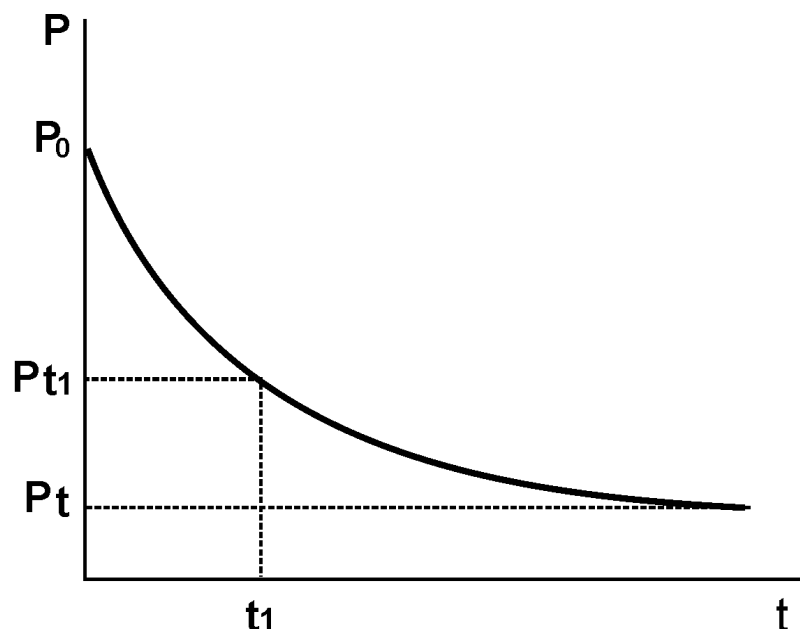


Рис. 1.5. Крива тривалої міцності

**Вплив середовища випробування.** З рівняння (1.6) витікає, що зниження  $g$  у десятки разів знижує  $P$  у кілька разів. Тверде тіло має найбільше значення вільної поверхневої енергії у вакуумі, що зменшується зі збільшенням діелектричної сталої середовища. Відповідно зменшується й міцність.

Деякі середовища (вода і її пари) крім адсорбційного зниження міцності (ефект Ребіндера) впливають, викликаючи необоротне корозійне розтріскування. Корозія є механохімічним процесом, у якому вплив середовища на матеріал каталізується механічними напруженнями. Можливі три ситуації: поширення тріщини вглиб матеріалу внаслідок локальної корозії вершини тріщини; поглиблення й затуплення тріщини у результаті її розширення; затуплення тріщини без розвитку всередину.

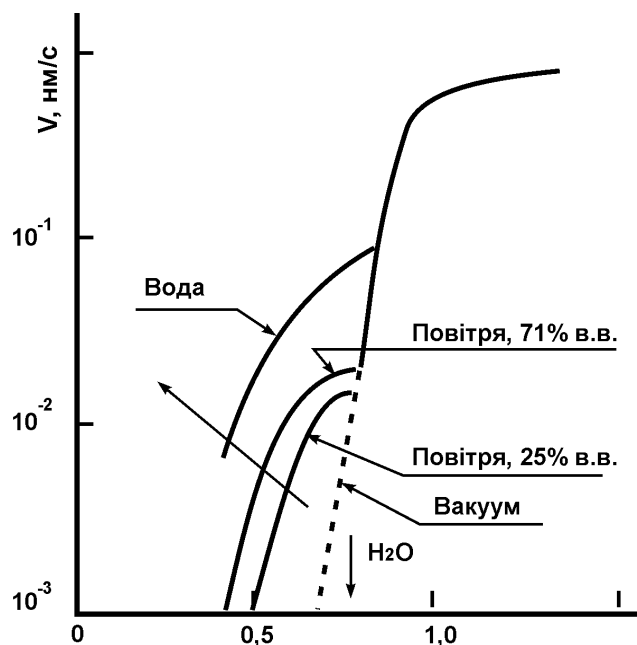


Рис. 1.6. Залежність  $V$ - $KI$  для натрієво-кальцієво-силікатного скла.

В.в. – відносна вологість

Вплив вологості й величини навантаження на швидкість росту тріщини в натрієво-кальцієво-силікатному склі показано на рис. 1.6. В областях малих навантажень швидкість росту тріщини експоненціально залежить від навантаження – тріщина поширюється за рахунок локальної корозії її

вершини. У другій області  $v$  майже не залежить від  $K_I$  – наслідок обмеженого надходження парів води до вершини. У третій області  $v$  залежить від  $K_I$  експоненціально, але не залежить від навколишнього середовища – молекули води не встигають мігрувати до вершини зростаючої тріщини.

**Вплив температури випробування.** Літературні дані демонструють різноманітний характер температурної залежності міцності скла (рис. 1.6). Теорія Гриффіта не пояснює цю залежність. Рівняння (1.6) показує, що міцність скла повинна лінійно знижуватися з ростом температури (крива 1). Згідно ЛМР збільшення температури випробування приводить до зростання швидкості поширення тріщини

$$v = v_0 \exp\{-(U+bK_I)/RT\}, \quad (1.8)$$

де  $U$  - енергія активації;  $v_0$ ,  $b$  - константи;  $R$  - газова постійна;  $T$  - температура. Напрямок зсуву кривих  $v$ - $K_I$  з ростом температури зазначене на рис. 1.7.

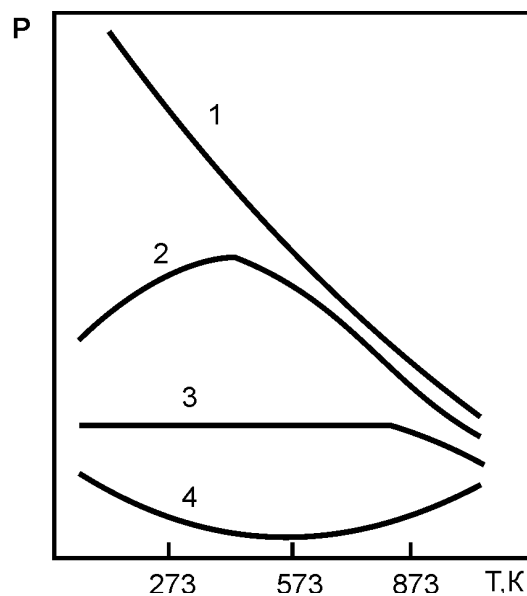


Рис. 1.7. Температурна залежність міцності скла

Підсумуємо сказане. Єдиної теорії, що пояснює вплив різних факторів на міцність скла немає й, видимо, не буде найближчим часом.

### 1.3. Статистична природа міцності скла

Міцність скла – не є фізична константа, а статистична величина [47-49]. Питання про статистику міцності не настільки тривіальне, як здається з першого погляду. З одного боку, механічні характеристики скла за своєю природі не є детермінованими величинами, точні числові значення яких можуть бути визначені однозначно, але, з іншого боку, вони не є довільними величинами, про чисельні значення яких нічого не можна стверджувати заздалегідь.

Статистичну природу міцності скла КТР пояснює ймовірнісним характером теплових флуктуацій, що приводять до розриву хімічних зв'язків. Згідно ЕТР і ЛМР коефіцієнт концентрації напруження у вершині тріщини залежить від форми, розміру й орієнтації тріщини відносно напрямку розтягання. Різні зразки мають різні дефекти, отже, і різну міцність.

Статистичну обробку експериментальних даних по міцності при невеликому об'ємі вибірки ( $n = 10-30$  зразків) звичайно обмежують визначенням середнього значення  $P_{\text{ср}}$ , дисперсії  $S^2$ , середньоквадратичного відхилення  $S$ , коефіцієнта варіації  $V$  і довірчого інтервалу середньої міцності.

При наявності генеральної вибірки ( $n = \text{сотні зразків}$ ) знаходять закон розподілу, що встановлює зв'язок між можливими значеннями міцності й відповідними їм значеннями ймовірності.

Труднощі у встановленні закону розподілу міцності полягають у відсутності експериментальних даних, що дозволяють визначити закон розподілу дефектів у склі по ступені їхньої небезпеки. Ця обставина змушує використовувати у статистичних теоріях ті або інші гіпотези розподілу дефектів. Для трактування статистичної природи крихкого руйнування у цей час найбільш часто застосовують моделі класичного пучка й найслабшої ланки. Перша модель приводить до нормального (гауссовського) розподілу.

Статистичну природу міцності особливо важливо враховувати при виборі й обґрунтуванні коефіцієнта запасу міцності скловиробів. Для крихких матеріалів більш правильно задавати ймовірність руйнування, що забезпечує необхідну надійність експлуатації виробу.

#### **1.4. Масштабний фактор міцності**

Зі збільшенням об'єму (площі) скла, що піддається розтяжному зусиллю, концентрація небезпечних дефектів зростає, що повинно привести до зменшення міцності [26]. На практиці це не завжди має місце. Така неоднозначність по Бартеневу обумовлена наявністю в склі двох масштабних факторів – статистичного й технологічного.

#### **1.5. Конструкційна міцність**

Визначимо конструкційну міцність як міцність, що забезпечує працездатність конкретного виробу у заданих умовах експлуатації. Тоді кінцева мета вивчення проблеми міцності скло-матеріалу зводиться до оптимального його використання, наприклад, у виробках конструкційної оптики (ВКО) [50-54].

Працездатність будь-якого ВКО залежить від цілого ряду тісно пов'язаних між собою факторів, головними з яких є: геометрія виробу, рівень та вид зовнішнього навантаження, температура й агресивність середовища експлуатації. Реальний виріб, як правило, експлуатується у складнонапруженому стані. В силу цього міцність, знайдена за допомогою формул (1.2), реалізується в ВКО далеко не повністю й не однозначно. При оцінці конструкційної міцності необхідно враховувати не тільки характерний для скла розкид міцності, але й можливі на практиці випадкові перевантаження, що піддаються урахуванню, випадкові коливання температури, випадкові зміни зовнішнього середовища, випадкові абразивні



впливи. Ці відхилення можуть знизити міцність скла до досить низьких значень.

Численні невизначеності виникають також при перенесенні результатів теорій руйнування в інженерну практику. Так, не можна ставити знак рівняння між точно обумовленою величиною напруження й випадковою величиною міцності. Загальним недоліком відомих теорій руйнування є необхідність переносу параметрів руйнування, отриманих на зразках (деталях), на натурні вироби; та (або) інша теорія вказує можливі шляхи реалізації міцності скло-матеріалу у виробках, але не абсолютну величину.

## 2. МЕТОДИ ЗМІЦНЕННЯ СКЛА

Міцність скла, як відзначалося, визначається поверхневими дефектами. Існують два принципово різних способи боротьби з ними – підвищення якості поверхні та створення у поверхневому шарі залишкових стискаючих напруг. Загальна класифікація здійснення цих способів показана на рис. 2.1. Наведені значення характеризують міцність листового скла на вигин і можуть бути використані лише для порівняльної оцінки зміцнюючої здатності різних методів. Варто чітко відрізнити зміцнення скла від зміцнення скловиробів. Зміцнене в процесі вироблення скло надалі піддається різанню, обробці краю, моліруванню й іншим технологічним операціям, що знижують міцність виготовлених з нього виробів. При аналізі того або іншого способу треба враховувати, що він є складним процесом, де одночасно протікають численні процеси, які як підвищують, так і зменшують міцність; способи зміцнення класифіковані по головних ознаках підвищення механічної міцності.

### 2.1. Підвищення якості поверхні

Сутність методу зводиться до зменшення кількості й глибини поверхневих мікротріщин і (або) збільшенню радіуса кривизни їхніх вершин. Підвищення міцності, що досягається шляхом зменшення розмірів тріщини, фізично не обмежено. Найпоширеніші методи підвищення якості поверхні наведені нижче. Граничні значення міцності, що досягаються за допомогою цих методів, лімітуються практичними труднощами зменшення глибини тріщини нижче певної, характерної для даного способу величини.

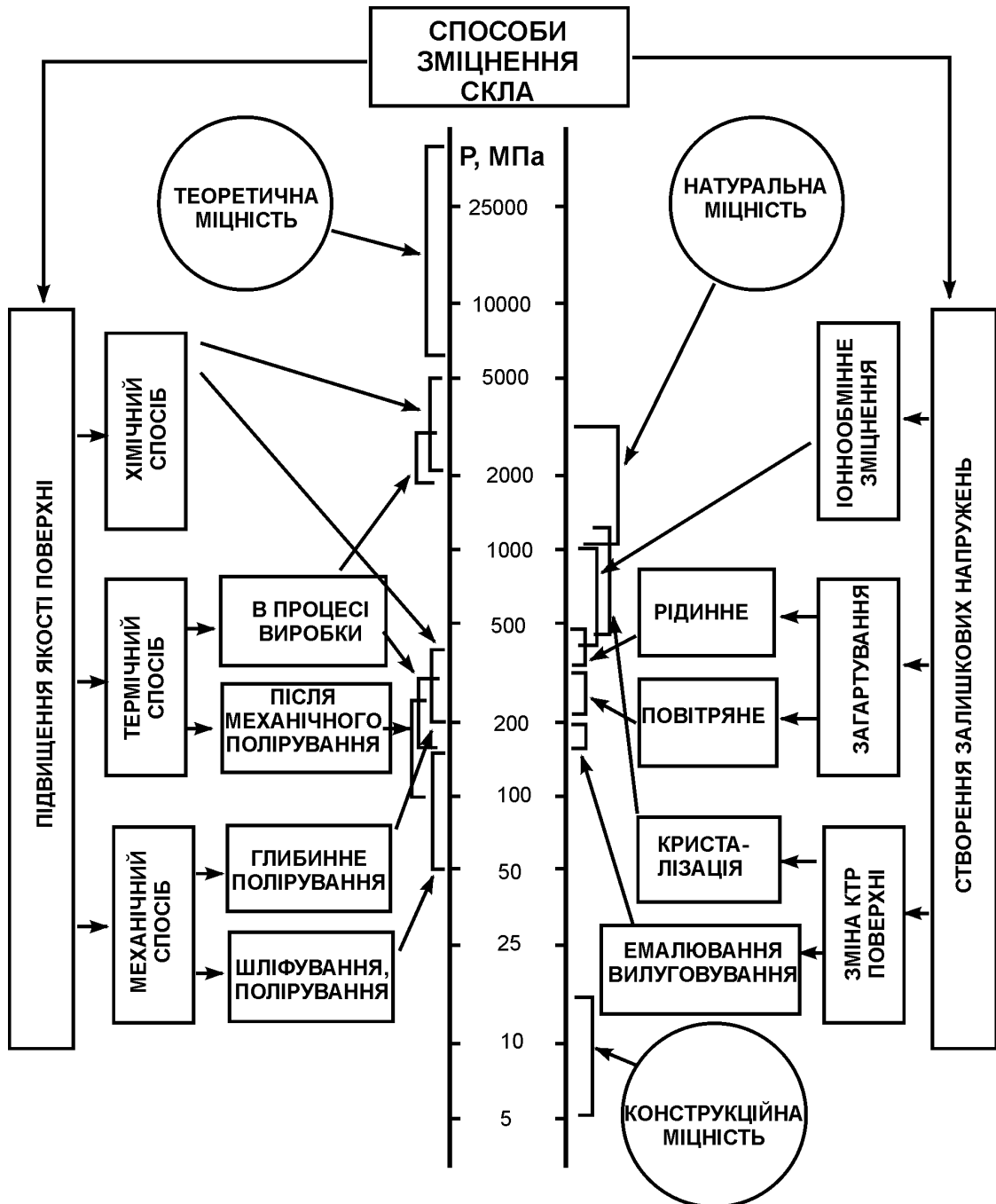


Рис. 2.1. Класифікація способів зміцнення скла

### 2.1.1. Механічне полірування

Механічно поліроване скло (МПС), отримане шляхом шліфування й полірування, має міцність 50-150 МПа [55-58]. Верхній рівень визначають

візуально невидимі дефекти, що перебувають під полірованою поверхнею (рис. 2.2а). При правильній організації процесу шліфування-полірування міцність підвищується до 200-400 МПа. Для цього технологічні параметри шліфування повинні бути такими, щоб нижня границя дефектного шару, що створюється даною фракцією абразиву, не перевищувала дефектного шару попередньої фракції.

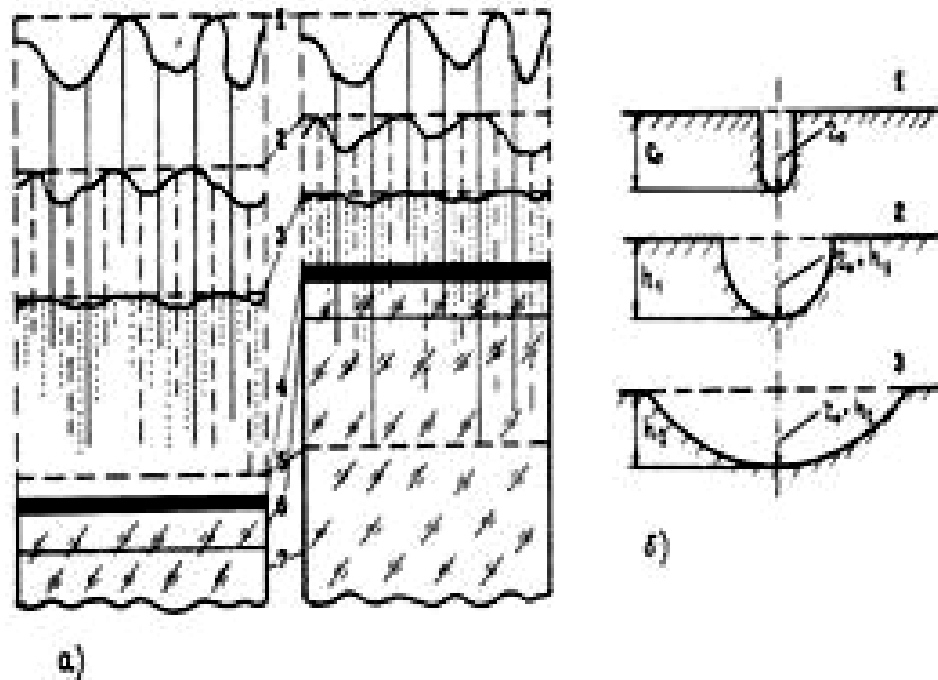


Рис. 2.2. До механізму зміцнення скла механічної (а) і хімічної (б) поліруванням. а: 1 - рівень грубого шліфування (обдирання), 2 - рівень середнього шліфування, 3 - рівень тонкого шліфування, 4 - рівень відполірованої зони, 5 - кінцевий рівень тріщин, 6 - хімічно змінений шар, 7 - скло. Ліворуч – правильна організація процесу шліфування-полірування скла, праворуч – неправильна. б: 1 - тріщина у вихідному склі, 2 - тріщина після підбурення шару скла товщиною  $h_1$ , 3 - те ж після травлення шару скла товщиною  $h_2$ .

Міцність МПС визначається також його складом та пружними властивостями; з підвищенням твердості скла спостерігається тенденція до її зниження.

### 2.1.2. Вогневе полірування

Вплив коротким високотемпературним полум'ям, при якому поверхневі нерівності згладжуються під дією сил поверхневого натягу, приводить до підвищення міцності МПС до 100-250 МПа [59-62]. Трохи більшу міцність мають стекла, що піддаються вогневому поліруванню у процесі вироблення (рис. 2.1). За способом вироблення розрізняються стекла вертикального витягування ВВС (спосіб Фурко), безчовникового вертикального витягування БВВС (спосіб Піттсбурга), горизонтального витягування ГВС (спосіб Ліббей-Оуенса) і горизонтального витягування над розплавом олова (спосіб Пілкінгтона). Натрієво-кальцієво-силікатні стекла, отримані зазначеними способами, звичайно називають листовими.

Механічна міцність листових стекол залежить від багатьох факторів. Строга сталість складу розплаву, підтримка оптимального розподілу температури у всій печі, чітке функціонування кожного з використовуваних формуючих агрегатів – основа одержання скла зі стабільними механічними параметрами. Міцність скла, при виробництві якого були вжиті спеціальні заходи, що виключають можливість контакту із твердими тілами, становить 1000-3000 МПа, тоді як скло, отримане в заводських умовах, має міцність на порядок менше.

Характерним пороком ВВС є смугастість його поверхні (“зубчасті нитки”), викликане ушкодженням щілини човника. ГВС, що витягається з вільної поверхні скломаси, і БВВС мають кращу поверхню, отже, і більш високу міцність. Для них типові дефекти, викликані азбестовими й тягнучими валками. Спосіб формування скломаси над розплавом олова дозволяє одержати скло з міцністю 200-400 МПа. За кордоном таке скло називають флоат-склом (ФС), у вітчизняній літературі – термічно полірованим (ТПС).

Крім характерних для кожного способу виробництва дефектів листові стекла містять практично всі пороки, перераховані в розділі 1.2. Крім того,

дефектність протилежних поверхонь як механічно, так і вогнево-полірованих стекол у силу специфічних умов виробництва відрізняється між собою. У ряді випадків ця відмінність може вплинути на вимірювану величину міцності.

### **2.1.3. Хімічне полірування**

Хімічне полірування досліджувалося в роботах [28, 45, 63-64]. При травленні у водяних розчинах фтористоводневої кислоти (HF) міцність скла підвищується до 2000-5000 МПа (рис. 2.1). Відразу ж обговоримо, що такі високі значення має недоторкане травлене скло, а верхня межа відповідає випробуванням у вакуумі. Звичайне поводження із травленим склом приводить до зниження міцності до 200-400 МПа.

Механізм зміцнення скла по Проктору полягає у збільшенні радіуса закруглення вершини тріщини (рис. 2.2б), що приводить до зменшення локального напруження. Іншої точки зору дотримуються Павелчек і Доремус. Вони вважають, що травильний розчин проникає в мікротріщину дуже повільно і тому травлення викликає ефект вирівнювання поверхні. На противагу цьому Алєйніков і Парфенов за допомогою електронної мікроскопії показали, що глибина тріщини при травленні скла збільшується. Очевидно, всі ці механізми реалізуються при травленні, і ступінь їхньої реалізації визначається геометрією вихідної тріщини.

Товщина травленого шару, що приводить до найбільшого підвищення міцності, залежить від дефектності поверхні й може змінюватися від 5 до 500 мкм. При цьому процес “видалення” поверхневих дефектів супроводжується процесом “виведення” на поверхню внутрішніх дефектів.

Основним недоліком стекол, зміцнених шляхом підвищення якості поверхні, є механічна, термічна й хімічна пошкоджуваність. Міцність хімічно полірованого скла знижується більш ніж на порядок навіть при слабкому зіткненні з такими предметами як папір, дерево. Травлення в HF

супроводжується погіршенням оптичних властивостей, що виключає (або різко лімітує) його використання для зміцнення виробів прецизійної оптики. Серйозною перешкодою для широкого застосування хімічного полірування служать: необхідність використання токсичних середовищ, великі витрати фтористоводневої кислоти, непродуктивні втрати скла.

Перспективи промислового використання методу зміцнення скла шляхом підвищення якості поверхні так чи інакше пов'язані з проблемою фізико-хімічного й протекторного захисту малодфектної поверхні, що вимагає розробки складних технологічних процесів.

## 2.2. Створення залишкових стискаючих напружень

Поверхнєве стискаюче напруження штучно знижує прикладену до тіла зовнішнє напруження, що розтягує, (рис. 2.3), забезпечуючи тим самим підвищення міцності на величину стискаючого напруження

$$P_y = P_o + |s^o|, \quad (2.1)$$

де  $P_o$ ,  $P_y$  - міцність вихідного й зміцненого стекл;  $s^o$  - стискаюче напруження на поверхні скла.

Створення в поверхневих шарах стискаючого напруження приводить до виникнення у внутрішніх шарах розтягуючого напруження, при цьому незмінно повинне виконуються умова їхньої інтегральної рівноваги

Існує три способи створення стискаючих напружень: зміна термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) поверхневого шару, загартування й іонообмінна обробка. На відміну від методу підвищення якості поверхні у цьому випадку концентрація й розміри поверхневих дефектів, як правило, зростають.

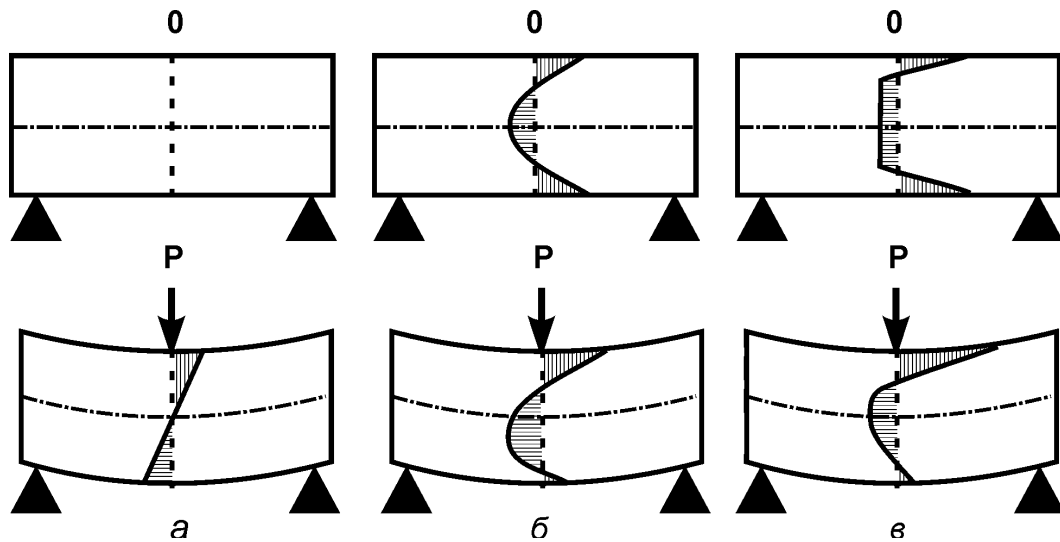


Рис. 2.3. Зміцнення скла створенням залишкових стискаючих напруг. а - відпалене скло, б - загартоване скло, в – іонообмінно зміцнене скло, Р - зовнішнє навантаження.

### 2.2.1. Зміна ТКЛР поверхневого шару

Цей метод висвітлений у роботах [65-66]. Якщо ТКЛР поверхневого шару скла при високій температурі знизити на деяку величину відносно іншої частини, то у цьому шарі на стадії охолодження виникають стискаючі напруження, величина яких визначається формулою:

$$\sigma = [E_2(\alpha_2 - \alpha_1)(T_2 - T_1)] / [(1 - m)(1 + h_2 E_2 / h_1 E_1)], \quad (2.2)$$

де  $\alpha_2$ ,  $h_2$ ,  $E_2$  - ТКЛР, товщина й модуль пружності поверхневого шару;  $\alpha_1$ ,  $h_1$ ,  $E_1$  - параметри іншої частини скла;  $T_2$  - температура, при якій  $\alpha_1$  знижується до  $\alpha_2$ ;  $T_1$  - температура вимірювання напруження. При  $h_1 \gg h_2$  і  $E_1 \gg E_2$  рівняння (2.2) спрощується:

$$\sigma = [E(\alpha_2 - \alpha_1)(T_2 - T_1)] / (1 - m). \quad (2.3)$$

Ці рівняння у відомій мері ідеалізовані – не враховується швидкість охолодження, характер (градієнт) зміни ТКЛР, можливість появи дефектів у шарі і його відшаровування. Нижче розглянуті основні способи реалізації методу.



### 2.2.1.1. Емалювання

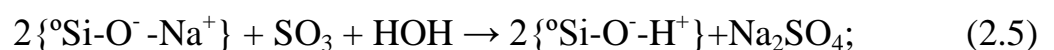
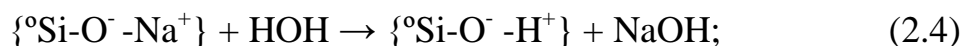
Відповідно до цього способу [67-69] тонкі шари скла з низьким ТКЛР накладаються на скло з більш високим ТКЛР, і при охолодженні такого “сандвіча” у поверхневих шарах утворюються стискаючі напруження. Коефіцієнти розширення промислових стекол розрізняються на величину  $(20-40)10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , тому емалювання не забезпечує ефективного підвищення їхньої механічної міцності (рис. 2.1). Шляхом підбору спеціальних стекол вдається одержати матеріал з міцністю 400-450 МПа.

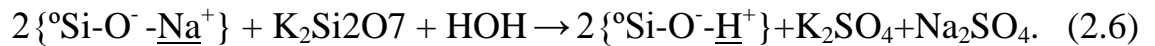
Метод емалювання скла з метою його зміцнення знаходить досить обмежене застосування – виникають складності при його реалізації на великогабаритних виробках, виробках складної форми й змінної товщини; небажаними залишаються явища відшаровування, появи геометричних і оптичних перекручувань.

### 2.2.1.2. Вилуговування

Метод заснований на використанні різниць між ТКЛР збагаченого кремнеземом поверхневого шару скла й ТКЛР його іншої частини [70-77]. Вилуговування поверхневого шару й, як наслідок, зниження його ТКЛР досягається обробкою скла при високих температурах в атмосфері кислих газів ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ), в розчинах мінеральних кислот, у розплавах сірковміщуючих солей ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ). Із цією же метою можуть бути використані газоподібний  $\text{HCl}$ , розчини дісульфату натрію, фторвміщуючі реагенти, плазмова обробка.

Необхідна умова вилуговування – зниження хімічного потенціалу оксиду лугу на поверхні скла. Схематично процес протікає в такий спосіб:





При використанні розплавів кислих солей вилуговування компоненти утворюються за рахунок термічного розкладання:



Механізм обезлуження, заснований на обов'язковій участі іонів водню, був запропонований Дугласом і Ізардом. Бокшаї й Буке заперечують цей механізм. Вони встановили, що обезлуження має місце й при обробці скла сухою сумішшю ( $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ ). На підставі цього думають, що зміна хімічного складу поверхневого шару скла при його обробці в атмосфері кислих газів викликано також дифузією кисню.

Досягається у результаті знелуження рівень міцності залежить від хімічного складу скла, виду й концентрації середовища знелуження, температури й часу обробки. Ступінь зміцнення алюмосилікатних стекол за інших рівних умов у 5-10 разів вище, ніж кальцієвосилікатних. Найбільший приріст міцності листових стекол (на 60-80%) має місце у випадку обробки сірчистим газом при температурі 723-773 К.

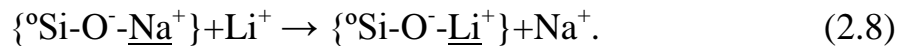
Збільшення міцності скла при знелуженні вище, ніж передбачає рівняння (2.3). Одночасно зі зміною ТКЛР поверхневого шару протікають процеси заліковування дефектів за рахунок вогневого полірування, обміну іонів натрію скла на іони калію й травлення (при обробці в розплавах сірковміщуючих солей), зниження температури трансформації зовнішніх шарів, їхнє ущільнення й зменшення числа розірваних зв'язків Si-O через дегідратацію



Метод не знаходить широкого застосування в техніці. Це викликано невисоким ступенем зміцнення листових стекол, тонким шаром розподілу стискаючих напруг, що не забезпечує сталості досягнутого рівня міцності навіть в умовах зберігання й транспортування, сильною кородуючою дією знелужуючих реагентів на чорні й кольорові метали, а також екологічними обмеженнями.

### 2.2.1.3. Високотемпературний іонний обмін

Аналогічний знелуженню ефект досягається при заміщенні у поверхневому шарі скла іонів натрію на іони літію із зовнішнього джерела при температурі вище температури силування [78-81]:



В результаті протікання реакції (2.8) у поверхневому шарі натрієвого скла утвориться літієве скло з більш низьким ТКЛР. Передбачається також, що при цьому відбувається його термохімічне полірування.

Ступінь зміцнення високотемпературним іонним обміном, як і при обезлуженні, сильно залежить від хімічного складу скла. Особливо ефективно його використання для зміцнення алюмосилікатних стекол; утворення алюмосилікату літію приводить до підвищення міцності до 500 МПа. Що ж стосується його використання для зміцнення промислових листових стекол, то, незважаючи на численні дослідження, він не знайшов практичної реалізації: досягається рівень міцності, що не перевищує 150-250 МПа, метод вимагає застосування дорогих солей літію, нагрівання скла вище  $T_g$  приводить до зміни геометричних й оптичних параметрів.

#### 2.2.1.4. Термічна кристалізація

Будь-яке багатокомпонентне силікатне скло перебуває у термодинамічно нестійкому стані, внаслідок чого можна розраховувати на зміну його будови при нагріванні [82-85]. Якщо теплова обробка супроводжується утворенням поверхневого кристалічного шару з меншим ТКЛР, ніж в іншій частині скла, то у ньому виникають стискаючі напруження. Таким чином, сутність методу зводиться до одержання поверхневого шару, хімічно адекватного склу, з якого він отриманий, але з іншою мікроструктурою. Наприклад, теплова обробка скла системи  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ , що містить оксид титану як каталізатор кристалізації, в інтервалі температур 1123-1233 К приводить до утворення  $\beta$ -евкріптіту й підвищенню механічної міцності до 500-700 МПа. Крім  $\beta$ -евкріптіту шляхом термообробки спеціальних стекол в їхньому поверхневому шарі можна одержати й інші кристали (табл. 2.1) та одержати матеріал з міцністю 1000-1200 МПа.

Ефективність зміцнення скла методом термічної кристалізації головним чином визначається різницею ТКЛР закристалізованого шару й фази скла. Але кристали, розвиваючись, можуть оточувати (блокувати) дефекти скла, роблячи їх безпечними.

Як витікає з фізичної сутності, метод вимагає використання спеціальних стекол. Промислові листові стекла даним методом не зміцнюються. Навіть при використанні спеціальних стекол він важко реалізований, що в основному обумовлено погіршенням оптичних властивостей.

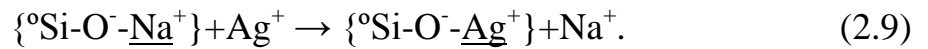
Таблиця 2.1 - Коефіцієнти лінійного термічного розширення кристалів [85]

Кристал	$\alpha \cdot 10^7, \text{град}^{-1}$	$\Delta T, \text{K}$
Бета-евкріптит, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	-86	295-975
Титанат алюмінію, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$	-19	295-1275
Кордієрит, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	26	295-1275
Бета-сподумен, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	9	295-1275
Титанат магнію, $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$	79	295-1275
Дісилікат літію, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	110	295-875
Тридиміт, $\text{SiO}_2$	144	295-875
Кварц, $\text{SiO}_2$	237	295-875
Кристобаліт, $\text{SiO}_2$	271	295-875

### 2.2.1.5. Іонообмінна кристалізація

Метод передбачає послідовне виконання операцій обміну іонів і термічної кристалізації [86-87]. За допомогою іонного обміну в структуру скла впроваджують іони, які поряд із тими, що вже перебувають у ньому сполуками, можуть привести до утворення кристалічної фази з низьким ТКЛР. Отже, іонний обмін дає можливість регулювати товщину закристалізованого шару. Досягається це в такий спосіб. Натрієве скло, у якому вміст  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{TiO}_2$  ідентично вмісту  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  і  $\text{TiO}_2$  у склі, що кристалізується, піддають обробці в солях літію при температурі вище  $T_g$ . В результаті протікання реакції (2.8) у поверхневому шарі натрієвого скла утвориться літієве скло, здатне при наступній термообробці кристалізуватися.

Регульовану кристалізацію можна викликати також шляхом введення за допомогою іонного обміну в його поверхневий шар зародкоутворювачів кристалізації, наприклад:



Іонообмінна кристалізація, як і термічна, дозволяє досягти високих значень міцності (рис. 2.1). Однак, ці методи не знайшли практичного застосування при одержанні високоміцних скловиробів. Серед причин варто виділити причину зміни оптичних властивостей. У переважній більшості випадків стекла стають мутними, опалесцентними, покриті павутиною прозорих ниток. Для одержання повністю прозорого скловиробу необхідно, щоб показники заломлення світла кристалічного шару й вихідного скла збігалися, щоб кристали мали малі розміри, мали оптичну анізотропію, були однорідними й правильно орієнтованими. Ці властивості кристалів надзвичайно чутливі до різних технологічних нюансів, що робить метод поверхневої кристалізації важко відтвореним навіть у лабораторних умовах.

### 2.2.2. Загартування

При швидкому охолодженні розм'якшеного скла спочатку твердіють зовнішні шари, у той час як у внутрішніх шарах зберігається висока температура [31, 88-89]. Поверхневі холодні шари перешкоджають вільному скороченню внутрішніх ділянок і при подальшому охолодженні зовнішні шари стискаються, а внутрішні розтягуються. “Заморожування” в'язкоплинних деформацій супроводжується виникненням структурного градієнта; менш щільна структура фіксується у зовнішніх шарах. Цей метод відомий також як термічне або фізичне зміцнення.

Зі збільшенням інтенсивності охолодження і товщини скла, зростають стискаючі напруження, що утворюються у ньому.

Інтенсифікація охолодження шляхом переходу від повітряного загартування до загартовування в кремнійорганічних рідинах підвищує ступінь загартування у 2-3 рази (табл. 2.2).

Для загартованого скла умова (2.1) не виконується. Це викликано двома обставинами. По-перше, ототожненням значення величини  $P_0$  в (2.1) з міцністю вихідного скла. При нагріванні скла до температури загартовування поверхневі дефекти заліковуються, а при наступному охолодженні дефектність поверхні зростає за рахунок зародження нових або розвитку попередніх мікротріщин. Тому  $P_0$  залежно від стану поверхні вихідного скла може збільшуватися, зменшуватися або залишатися незмінним. По-друге, використанням  $\sigma_0$  у рівнянні (2.1) замість величини напруження в основи найнебезпечнішої тріщини  $\sigma_c$ . Глибина ж тріщини визначається величиною й тривалістю дії тимчасових напруг, що розтягують. З підвищенням інтенсивності охолодження й товщини скла час дії цих напруг збільшується, і тріщина слідом за полем тимчасових напруг рухається вглиб скла поки не натрапить на область стискаючих напруг. Для загартованого скла виконується лінійна залежність між щільністю поверхневих тріщин і залишкових напруг.

Технологія повітряно-струменевого загартування в наш час є найбільш освоєною й широко застосовується. Ефективність повітряно-струменевого загартування знижується зі зменшенням товщини й ТКЛР скла. У ряді випадків цей спосіб не вдається реалізувати при зміцненні виробів складної форми й змінної товщини через труднощі, що пов'язані з рівномірністю охолодження. Несприятливе розташування напруг може викликати зниження міцності. Для деяких виробів істотними можуть стати такі пороки загартованого скла, як жолоблення, порушення площинності, відбитки від затисків пристроїв для підвішування. З ростом інтенсивності повітряно-струменевого охолодження спостерігається погіршення оптичних

властивостей (поява “гартівних плям”) і зниження стабільності механічних параметрів по полю скловиробу.

Переваги загартовування в рідких середовищах перед повітряним полягають у можливості більш широкого регулювання інтенсивності охолодження, що важливо при зміцненні стекол тонких номіналів і з низьким ТКЛР. Але воно зв'язано й з більшими технологічними труднощами, обумовленими тимчасовими термопружними напруженнями. Ці напруження сприяють утворенню посічек на торцях скловиробу і його руйнуванню, знижуючи вихід придатної продукції. Певні складності виникають при загартуванні великогабаритних виробів і виробів з гострими кутами внаслідок неодночасного занурення різних по висоті ділянок у гартівну рідину. Виникаючі при цьому перепади температур можуть привести до руйнування виробу й зміни ступеня його загартування по висоті. Досить складним залишається питання стабілізації процесу охолодження – перехід від плівкового режиму кипіння до бульбашкового супроводжується значними коливаннями інтенсивності охолодження.

Застосування загартованого скла у техніці обмежено погіршенням його оптичних і поляризаційно-оптичних властивостей. Ця обставина практично повністю виключає можливість використання загартування для зміцнення виробів прецизійної оптики.

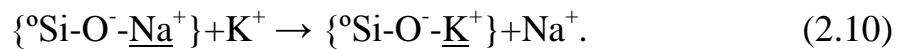
Особливо слід зазначити існування деякої ймовірності саморуйнування загартованого скла (навіть при зберіганні на полиці), що робить непередбаченою надійність його експлуатації. Інтенсивно загартоване скло руйнується вибухоподібно, якщо поверхневий дефект проникає в зону напруг, що розтягують. По цій же причині його не можна різати, свердлити, піддавати додатковій механічній обробці.



### 2.2.3. Іонообмінне зміцнення

Суть методу зводиться до заміни у поверхневому шарі скла лужного іона меншого радіуса на більший лужний іон із зовнішнього джерела при температурі нижче  $T_g$ . У науковій літературі він відомий також під назвами низькотемпературного іонного обміну, іонного набивання й хімічного загартування.

Кістлер виявив, що при обробці однієї поверхні скла, що містить іони натрію, у розплаві нітрату калію при температурі нижче  $T_g$  воно вигинається ввігнутістю у бік розплаву. Це вказувало на утворення на контактуючій з розплавом  $KNO_3$  поверхні стискаючих напруг за рахунок протікання реакції:



За розрахунками Кістлера в результаті протікання цієї реакції у поверхневому шарі скла Лейц повинні утворитися напруження порядку 850 МПа. Обробка стекол Лейц і Корнінг 0088 у розплаві  $KNO_3$  при температурі 623 К у перебіг 16 год призвела до підвищення механічної міцності відповідно від 110 і 185 МПа до 280 і 490 МПа (табл. 2.2). Загартування ж скла Корнінг 0088 забезпечували підвищення його міцності лише до 235 МПа.

Таблиця 2.2 – Вплив складу скла на ступінь іонообмінного зміцнення

Склад, мас. %	Лейц	Корнінг 0088	Предметне	Пляшкове	Листве	Боросилікатне	Свинцеве	Боросилікатне	Алюмосилікатне
$\text{SiO}_2$	70,6	72,2	65,4	73,0	72,5	81,0	56,0	75,0	54,5
$\text{TiO}_2$	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,0	5,2	4,7	1,0	1,0	2,0	1,0	-	19,0
$\text{B}_2\text{O}_3$	-	2,6	3,7	-	-	12,0	-	10,0	2,0

Склад, мас. %	Лейц	Корнінг 0088	Предметне	Пляшкове	Листве	Боросилікатне	Свинцеве	Боросилікатне	Алюмосилікатне
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	-	0,1	-	-	-	-	-	-
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-
CaO	4,9	4,9	6,1	5,0	9,0	-	-	-	2,0
MgO	3,7	2,8	2,0	3,5	2,5	-	-	-	-
BaO	-	0,9	2,6	-	-	-	-	-	-
PbO	-	-	-	-	-	-	30,0	-	-
K <sub>2</sub> O	0,7	3,5	2,3	-	-	-	8,0	-	2,0
Na <sub>2</sub> O	12,7	7,9	10,6	16,5	15,0	4,0	4,0	15,0	16,0
P <sub>3</sub> , МПа	280	490	-	480	335	200	80	235	600
P*, МПа	-	-	-	115	56	70	40	110	465

Примітка: P<sub>3</sub> - міцність зміцненого скла, P\* - те ж після абразивної обробки.

Аклок і Тошон провели більше докладні дослідження із впливу температури й тривалості обробки дисків скла у розплаві KNO<sub>3</sub> на руйнуючий тиск. У результаті такої обробки міцність підвищилася у 5-6 разів, причому для кожної температури існував оптимальний час, що забезпечує максимальне її збільшення (рис. 2.4). Такий характер зміни міцності пояснюється протіканням двох конкуруючих процесів: утворення стискаючих напруг за рахунок ущільнення поверхневого шару й їх релаксації за рахунок в'язкого плину.

Графічне зображення рівняння (2.15) дане на рис. 2.4. Можна помітити аналогію між експериментальною й теоретичною кривими. Повторне підвищення міцності Аклок і Тошон пояснюють впливом “динамічного

ефекту охолодження”, а серед причин, що впливають на міцність, указують на розходження ТКЛР іонообмінного шару й маси скла.

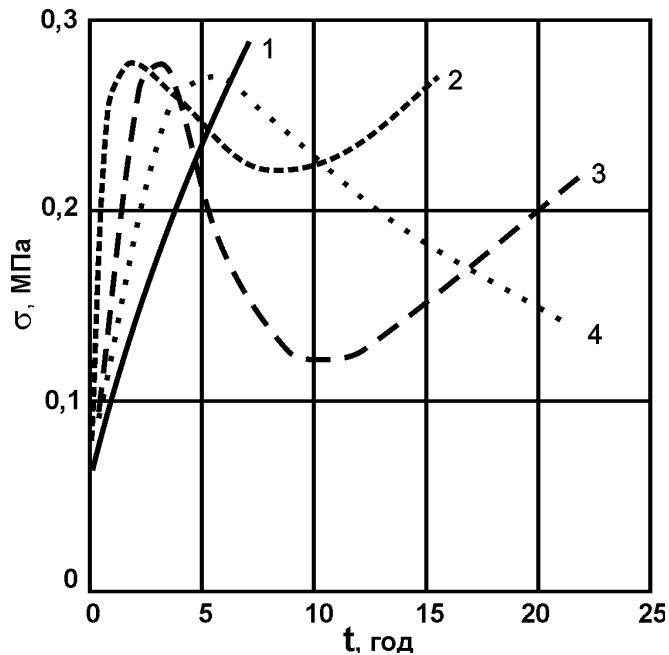


Рис. 2.4. Вплив температури й тривалості обробки скляних дисків у розплаві  $KNO_3$  на їхній руйнуючий тиск [88]. Температура зміцнення, К: 1 - 623, 2 - 723, 3 - 663; 4 - теоретична крива.

Іонообмінні напруження, на відміну від гартівних, розподілені у вузькій зоні поверхні й перевищують гартівні у 3-4 рази при істотно низьких центральних напруженнях, що розтягують (рис. 2.3).

Високі стискаючі напруження, що утворюються в склі при його обробці в розплаві  $KNO_3$ , забезпечують більше високе збільшення міцності у порівнянні із загартуванням, а невеликі напруження, що розтягують, у центральній зоні – виключають його саморуйнування при зберіганні, шкрябанні, різанні, свердлінні. Незаперечні переваги іонообмінної технології проявляються при зміцненні тонких стекол, скловиробів складної конфігурації, у тому числі порожніх і змінної товщини. Особливі технічні труднощі не виникають при зміцненні як дуже дрібних, так і дуже великих

виробів. Істотно й те, що іонообмінний метод дозволяє створювати залишкові стискаючі напруження при температурах нижче  $T_g$ . Це виключає в'язку деформацію скловиробів.

Незважаючи на ці очевидні переваги, масштаби використання іонообмінного методу усе ще уступають масштабам використання загартування. Дві причини можна виділити: вплив складу скла на ступінь зміцнення й висока чутливість зміцненого скла до абразивних впливів (табл. 2.2).

### **2.3. Інші методи зміцнення скла**

Описані вище способи зміцнення, не змінюючи фізичної сутності, можуть бути реалізовані й іншими шляхами. Так, загартування можна здійснити прохолоджуючи скло в псевдозрідженому (киплячому) шарі, у розплавах солей або металів; підвищення якості поверхні – травленням у розплавах солей, лужносилікатних розчинах, плазмовим, лазерним, іонним поліруванням; обезлуження – впливом коронного розряду й т.д.

Серед інших способів зміцнення силікатного скла варто згадати: зміцнення за рахунок пластифікації (прискорення релаксаційних процесів) поверхневого шару [90]; нанесення металевих, оксидних, полімерних, алмазоподібних та інших покриттів [91]; опромінення скла прискореними електронами, тепловими нейтронами, ядерним випромінюванням [92-93]; ущільнення скла впливом тиску при високих температурах; імплантація іонів легких елементів у поверхневий шар; зміна валентного стану (розмірів) іонів змінної валентності у поверхневому шарі шляхом їхнього окислювання або відновлення; створення залишкових напруг механічним периферійним обтисненням [80, 94-96]; підвищення в'язкості поверхневих шарів за рахунок обміну немісткових іонів кисню й гідроксильних іонів на іони фтору; вплив електромагнітним полем [97], зміцнення за рахунок ліквідації [98].

По суті й ці способи з тими або іншими застереженнями можна віднести до двох основних способів зміцнення.

Ми розглянули можливості існуючих способів зміцнення під кутом зору їхнього використання для підвищення механічної міцності промислових натрієво-кальцієво-силікатних (листових) стекол. При цьому ми виходили з необхідності погоджування масштабів використання того або іншого методу з масштабами виробництва скла, що зміцнюється. Листові стекла, завдяки гарним варильним і виробітковим властивостям, а також низької вартості, одержали винятково широке поширення – більше 90% скла, виробленого у світі, відноситься до скла цього класу. Якщо ж говорити про конкретний метод зміцнення, то кожний метод повинен знайти свої індивідуальні області застосування, де його технічна доцільність і економічна ефективність стають безсумнівними.

### 3. ТЕХНІКА ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 3.1 Випробування зразків скла на міцність

##### 3.1.1 Межа міцності скла при вигині

При випробуванні скла на вигин застосовувались зразки скла у вигляді смуг довжиною 75-100 мм, шириною 15-20 мм, товщиною 3-4 мм. Випробуванню піддають не менш 10 зразків скла одного складу (рис. 3.1).

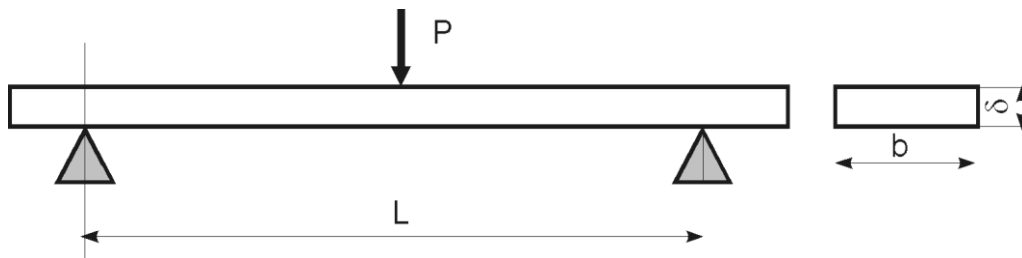


Рис. 3.1. Схема випробування зразків скла на межу міцності при вигині

Точність визначення межі міцності скла при вигині не перевищує 15-20%.

Межа міцності при вигині  $\sigma_{\text{виг}}$  розраховують по формулі:

$$\sigma_{\text{виг}} = \frac{3P \cdot L}{2 \cdot b \cdot \delta^2}, \text{ Па (МПа)} \quad (3.1)$$

де P - руйнівне навантаження, Н; L - відстань між опорами, м; b - ширина зразка, м;  $\delta$  - товщина зразка, м.

Виконують 10 випробувань і визначають середнє значення.

##### 3.1.2. Статистична обробка результатів випробувань на міцність

Результати міцнісних випробувань стекол дають погано відтворювані результати. Це пов'язане з непрогнозованими поверхневими дефектами. Технічна міцність зразка скла визначається головним чином кількістю й розмірами цих дефектів.

Відповідно до цього була розроблена статистична теорія міцності скла, що дозволяє розрахувати найбільш імовірну міцність.

Визначення міцності скла пов'язане з виміром руйнівних напружень великої кількості зразків скла, в результаті чого виявляється значний розкид одержуваних значень міцності, що перевищує точність виміру.

Статистична теорія міцності дає можливість розрахувати найбільш ймовірне значення міцності зразка скла, що близько по своїй величині до середніх значень його технічної міцності, і визначити розкид експериментально знайдених величин міцності, що характеризує неоднорідність випробуваних зразків матеріалу.

Одним з основних положень статистичної теорії міцності крихких тіл є те, що розподіл дефектів у зразку випробуваного матеріалу підпорядковується закономірностям статистики.

Статистичні закономірності сильно виявляються в дефектних матеріалів. Тому найбільш важливе значення вони мають для маломіцних стекол.

Розподіл ймовірностей безперервної випадкової величини описується функцією Гаусса (3).

$$P(x) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-a)^2}{2\delta^2}\right], \quad (3.2)$$

де  $a$  - математичне очікування випадкової величини;

$\delta$  - середнє квадратичне відхилення нормального розподілу.

Ймовірність того, що  $x$  приймає значення, що лежать між  $a-\Delta x$  і  $a+\Delta x$  визначається площею під кривою, обмеженої цим інтервалом (вся площа під кривою дорівнює 1). Якщо  $\Delta x$  дорівнює середнє квадратичному відхиленню нормального розподілу  $\delta$ , то ця площа дорівнює 0,683.

Зміна величини параметра  $a$  не змінює форму нормальної кривої, а приводить лише до її зсуву уздовж осі  $X$ . Зміна величини параметра  $\delta$  змінює форму кривої. Збільшення  $\delta$  приводить до зниження максимуму й робить криву більш пологою.

Продемонструємо можливість застосування теорії ймовірностей до проблеми міцності скла. Нехай при десяти випробуваннях міцності скла отримані значення міцності, показані на гістограмі (рис. 3.5).

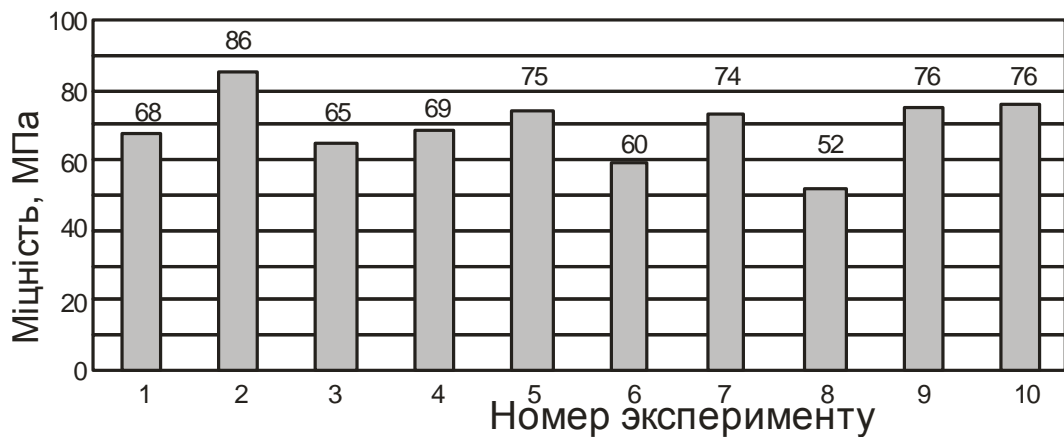


Рис. 3.2. Результати випробувань скла на міцність

Середнє значення обумовленої величини ( $a$ ) = 70 МПа. Середньоквадратичне відхилення  $\delta$  = 9 МПа. Підставивши ці значення в рівняння (3), одержимо наступну криву Гаусса (рис. 3.3).



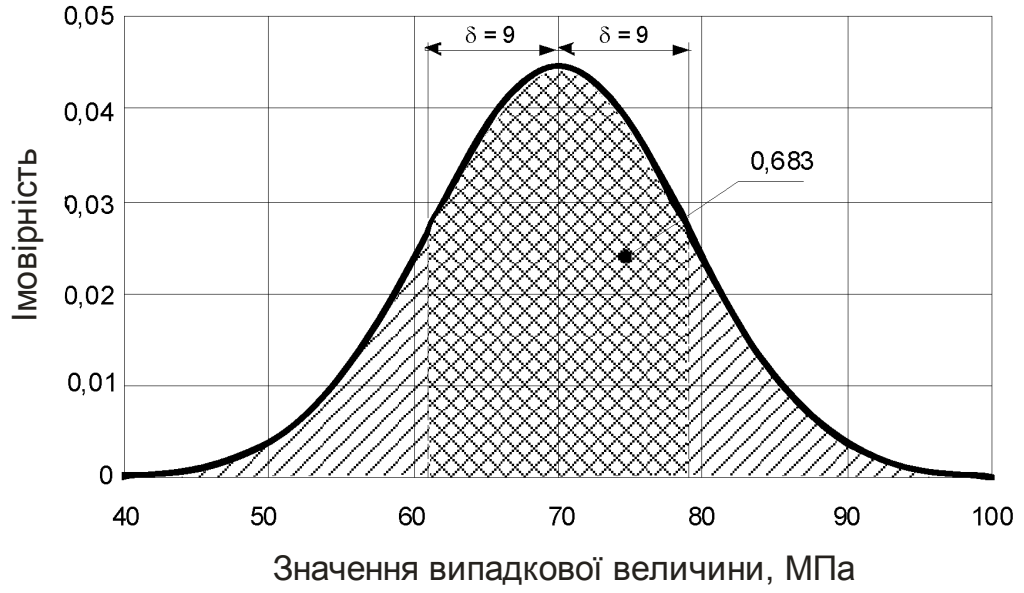


Рис. 3.3. Крива Гаусса

Хід обробки результатів експериментів

1. Для 10-ти випробувань міцності на вигин і ударний вигин визначається відповідне значення міцності  $x_i$
2. Будується гістограма за результатами розрахунку міцностних характеристик.
3. Визначається математичне очікування випадкової величини –  $a$ . (середнєарифметичне значення)

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i ; \quad (3.3)$$

4. Визначається нормальний розподіл  $\delta$ . (середньоквадратичне відхилення)

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - a)^2} \quad (3.4)$$

5. Використовуючи формулу (3) будується крива Гаусса.
6. Оцінюється найбільш імовірне значення шуканої величини

### 3.2. Дослідження мікротвердості

Метод застосовують для виміру твердості дрібних деталей, тонких поверхневих шарів, покриттів і т.д. Можлива оцінка твердості окремих фаз або структурних складових композиційних матеріалів, а також різниці у твердості окремих ділянок цих складових.

Перевага даного способу в тому, що можна вимірювати твердість будь-яких матеріалів, тонкі вироби, поверхневі шари. Висока точність і чутливість методу.

Твердість визначається за величиною відбитка, що наноситься індентором (рис. 3.4). У якості індентора використовується алмазна чотиригранна піраміда з кутом при вершині  $136^\circ$ . Ця піраміда плавно вдавлюється в зразок при навантаженнях 0,05-0,5Н.

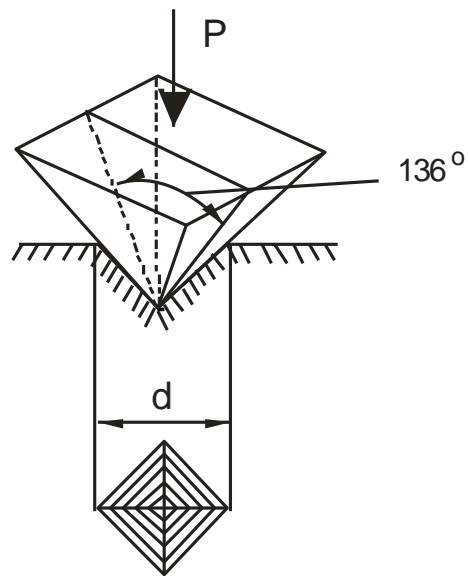


Рис. 3.4. Нанесення відбитка

Твердість розраховується як відношення прикладеного навантаження  $F$  до площі поверхні відбитка  $S$ :

$$H = \frac{F}{S} \quad (3.5)$$

З геометрії відбитка:

$$S = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} = \frac{d^2}{1,854} \quad (3.6)$$

Розрахункова формула набуває наступний вигляд:

$$H = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (3.7)$$

Діагональ відбитка  $d$  вимірюється за допомогою мікроскопа, встановленого на приладі.

Розраховується середнє значення мікротвердості для кожного навантаження й середнє значення для всіх випробувань.

### 3.3. Хімічні методи зміцнення скла

#### 3.3.1. Зміцнення скла методом іонного обміну

Іонний обмін використовують для зміцнення стекол, створюючи в приповерхній області стискаючий шар.

Процес іонного обміну полягає у витисненні з поверхневого шару нагрітого скла іонів одних лужних металів іонами інших лужних металів. Іонний обмін може бути низькотемпературним, високотемпературним і комбінованим (подвійним).

З метою хімічного зміцнення скло витримують у контакті з розплавом солі відповідного лужного металу поблизу температури трансформації  $T_g$  (вище або нижче) протягом певного часу. Оскільки всі реакції іонного обміну такого роду обумовлені дифузією, вирішальну роль, за законом Фіка, відіграють температура й тривалість процесу, тобто кількість іонів, що обмінялися, при певній температурі пропорційна кореню квадратному із часу.

Щоб досягти бажаного ефекту підвищення поверхневої міцності, потрібно за допомогою іонного обміну створити напруги стиску в шарі товщиною мінімум 10 мкм, краще 50 мкм. Це може відбутися при температурах вище або нижче точки трансформації  $T_g$ .

При низькотемпературному іонному обміні (температура скла й розплаву нижче  $T_g$ ) лужні іони в поверхневому шарі скла заміщаються лужними іонами з більшим іонним радіусом. Так, іони  $\text{Na}^+$  з радіусом 0,098 нм заміщають звичайно іонами  $\text{K}^+$  з радіусом 0,133 нм. При цьому порожнини кремнекисневого каркаса в структурі скла зменшуються й структурна сітка поверхневого шару скла ущільнюється на глибину 30-40 мкм.

Нижче  $T_g$  у склі практично неможлива в'язка течія, – воно пружне. Для досягнення бажаного напруження стиску у такому склі малі іони повинні бути замінені на більші, узяті з розплаву солей. Для цієї мети натрієві стекла

витримують певний час у розплаві  $\text{KNO}_3$  при  $300\text{-}450^\circ\text{C}$ , тобто нижче  $T_g$ . Чим вище температура, тим більше рухливість іона у склі й, отже, більше швидкість іонного обміну. Таке зміцнення приводить до зростання механічної міцності скла у 3-4 рази, а термостійкості у 1,5-2 рази.

Якщо іон скла заміщається більшим іоном із зовнішнього джерела, то через різницю в їхніх об'ємах відбувається значне напруження стиску в області обміну. Такий процес може викликати дуже великі поверхневі напруження — до 300-400 МПа.

Зміцнення іонним обміном шляхом заміни у склі іонів натрію на іони калію із сольового розплаву економічно вигідно (інші лужні метали більш дорогі).

Прискорити іонний обмін можна додатково накладенням електричного поля (електрофорез).

Замість розплавів солей можна застосовувати пасти, що містять іони, які вступають в іонообмінний процес. Поверхня скла покривається пастою й потім нагрівається, завдяки чому відбувається іонний обмін.

При збільшенні напружень у стеклах хімічна стійкість звичайно знижується. Однак у стекол, підданих іонному обміну, хімічна стійкість до розведеної соляної кислоти й води стає істотно більше, ніж у ненапружених стеклах того ж складу.

### **3.3.2. Зміцнення скла методом травлення**

Хімічне зміцнення скла засноване на травленні поверхні скла в сумішах плавикової й сірчаної кислот.

Листи скла обробляються в суміші  $5,25\text{N HF}$  і  $6\text{N H}_2\text{SO}_4$  при температурі  $25^\circ\text{C}$  у впродовж декількох хвилин. З кожної поверхні стравлюється товщина в межах 10-100 мкм залежно від якості поверхні скла. Для прискорення процесу травлення й видалення з поверхні продуктів

розчинення застосовується повітряне барботування травильної ванни або переміщення в ній скла.

Така обробка скла при знятті шару товщиною до 100-200 мкм із наступним покриттям зразка захисною плівкою дозволяє в цей час одержати зразки скла з міцністю до 5000 МПа, тобто близької до теоретичного.

Якість поверхонь скла після травлення на глибину до 300-400 мкм залишається задовільною. Помічено, що із часом у процесі служби травленого скла міцність його зменшується, що пов'язане з появою на поверхні дефектів, що утворилися від абразивного впливу на нього навколишнього середовища.

Тріщини можуть бути також усунуті, хоча й менш ефективно, шляхом механічного полірування. Якщо травлення затуплює вістря тріщини й зменшує її довжину, то полірування тільки скорочує її розміри.

Для апробації ефекту зміцнення скла методом іонного обміну були заготовлені пластинки віконного скла товщиною  $\sim 3$  мм. Ширина пластин варіювала межах  $20 \pm 1$  мм. Довжина пластин дорівнювала 60 мм (з урахуванням відстані між опорами 50 мм). Для дослідження міцності на згин було заготовлено 20 пластин. Десять з них були контрольні (вихідні, такі, що не оброблялись).

Травлення скла в суміші плавикової та сірчаної кислот відбувалося протягом 5-ти хвилин.

### **3.4. Електрофізичні параметри електропровідного покриття**

Відоме широке розмаїття таких покриттів. Це можуть бути оксидні плівки, які водночас зберігають і прозорість скла (в нашій роботі це  $\text{SnO}_2$ ).

Деякі аспекти кінцевих властивостей цього покриття були предметом наших досліджень.

За об'єктивних обставин одержання і нанесення  $\text{SnO}_2$  – покриття в наших лабораторних умовах буде недоцільним (хоч і можливим, але

неякісним). Тому були використані промислові зразки покриття на флоат-склі.

1 м<sup>2</sup> листового скла з таким покриттям може при пропусканні електричного струму виділяти джоулеву теплоту в 1,5 кВт. Це приблизно відповідає потужності сонячних променів на поверхні Землі. Таке скло може використовуватися для нагрівання скляних виробів інтер'єру приміщень: склопакети, дзеркала, скляні перегородки, тощо.

Проблема виникає при комутації електричного кола. При точковому підключенні напруженість електричного поля дуже нерівномірна по площині пластини (рис. 2.5- 2.6). Вона найвища поблизу контактів. В міру віддалення вона убуває. В меншій мірі вона ще зберігається по осі пластини і зовсім зникає по периферії. Відповідно до цього нерівномірним є і тепловиділення.

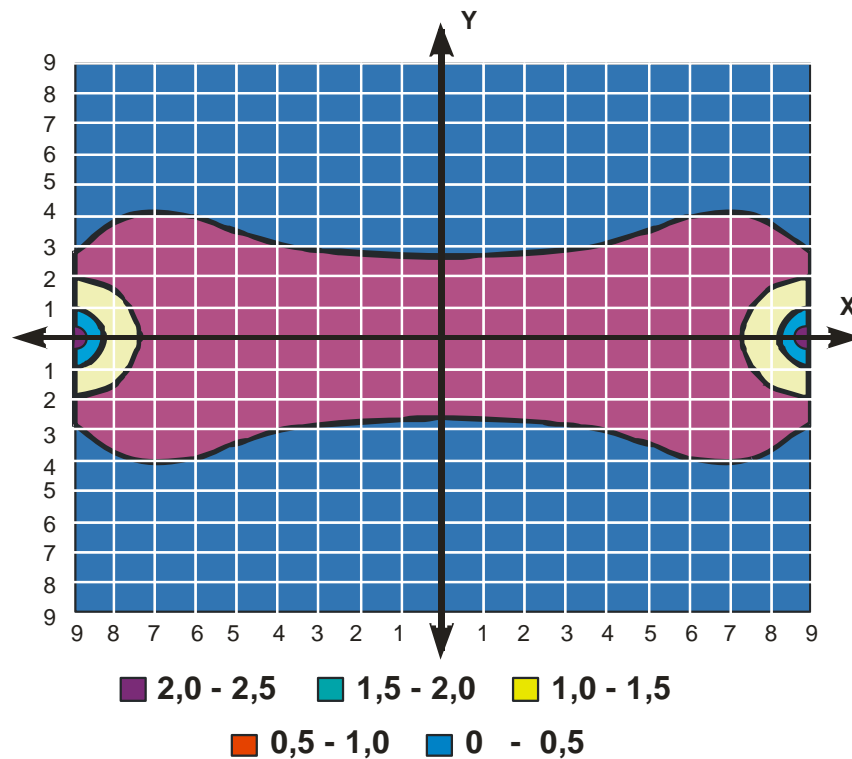


Рис. 3.5. Напруженість електричного поля на пластині скла зі SnO<sub>2</sub>-покриттям, В/см (вид у плані)

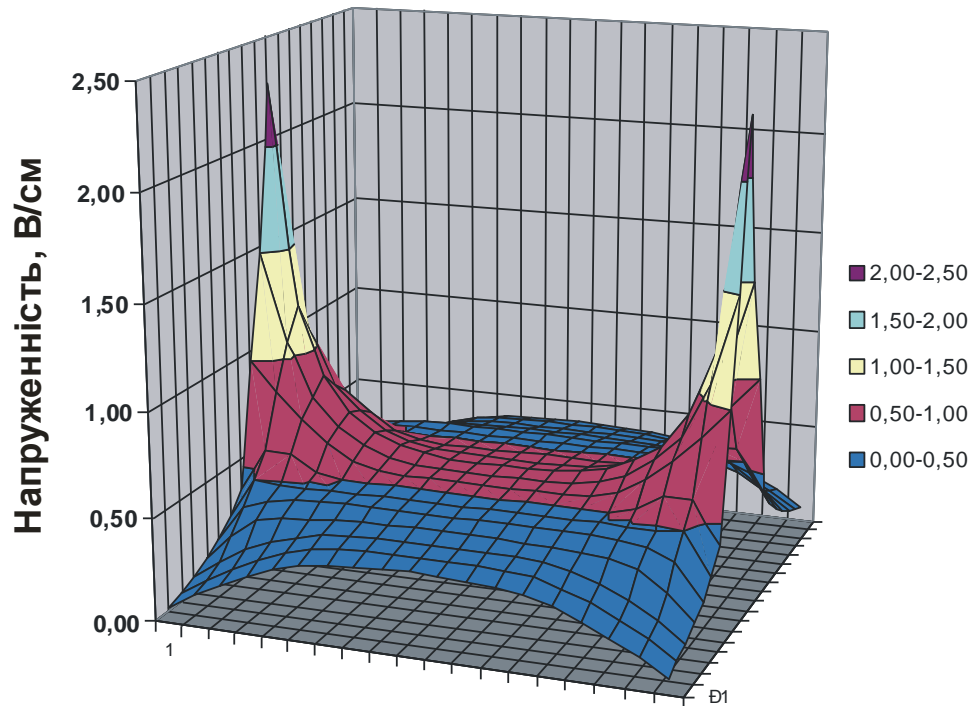


Рис. 3.6. Напруженість електричного поля на пластині скла зі  $\text{SnO}_2$ -покриттям (вид в аксонометрії)

### 3.5. Фотокаталітичні властивості покриття з $\text{TiO}_2$

Дуже цікаві результати щодо експлуатаційних властивостей надає виробам нанесення наноплівки з оксиду титану. Перед тим як вивчати його можливість змінювати деякі експлуатаційні властивості скла, наприклад, міцність, варто звернути увагу на його виняткову здатність робити скло самоочисним. Це є неодмінний атрибут такого покриття. Вивчаючи ефект самоочищення можна опосередковано оцінювати досконалість такого покриття.

Самоочисні стекла виготовляють шляхом нанесення на скло нано-покриття з оксиду титану. Його модифікація – анатаз – відзначається фото каталітичними властивостями. Квант електромагнітного випромінювання  $h\nu$ , якщо він долає заборонену зону 3,2 eV, утворює в частках  $\text{TiO}_2$  електрон-діркові пари. Вони,



виходячи на поверхню частки, утворюють гідроксильні або супероксидні радикали. Їх поява робить поверхню  $\text{TiO}_2$  дуже сильним окиснювачем, що перетворює будь-яку органіку в  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CO}_2$ . На рис. 3.7 показана схема перебігу таких процесів. Через те, що процеси фотокаталітичного окислювання відбуваються на поверхні діоксиду титану, необхідне використання наночастинок  $\text{TiO}_2$ , що мають велику питому поверхню.

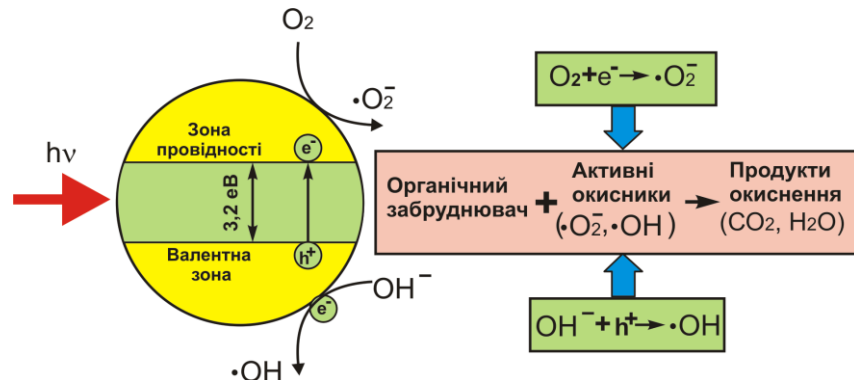


Рис. 3.7. Схема фотокаталітичного окислювання

Як було зазначено вище, квант світла має подолати заборонену зону в 3,2 еВ. А на це здатне тільки УФ-випромінювання з довжиною хвилі менше 400 нм. В спектрі сонячного випромінювання на Уф-діапазон (290-400 нм), що досягає поверхні Землі, припадає тільки близько 5% фотонів (рис. 3.8).

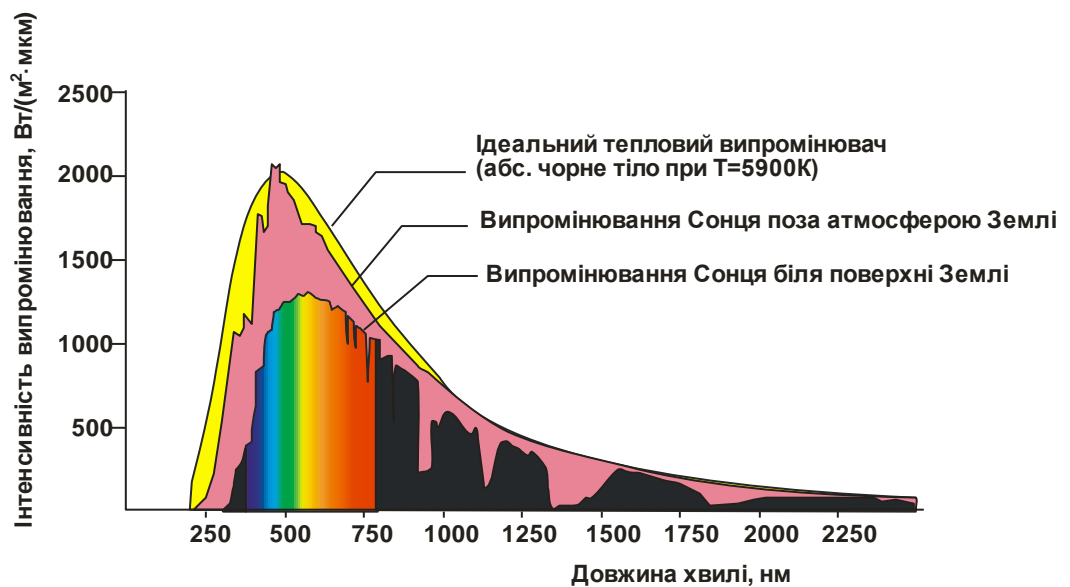


Рис. 3.8. Сонячний спектр

Цього цілком достатньо для самочинного очищення стекол будівель мегаполісів. Але лабораторний експеримент виявився би дуже уповільненим у часі. Тому основною ідеєю роботи було моделювання такого процесу, в якому джерелом ультрафіолету була ртутно-кварцова лампа (рис. 3.9), а забруднювач – органічний барвник.

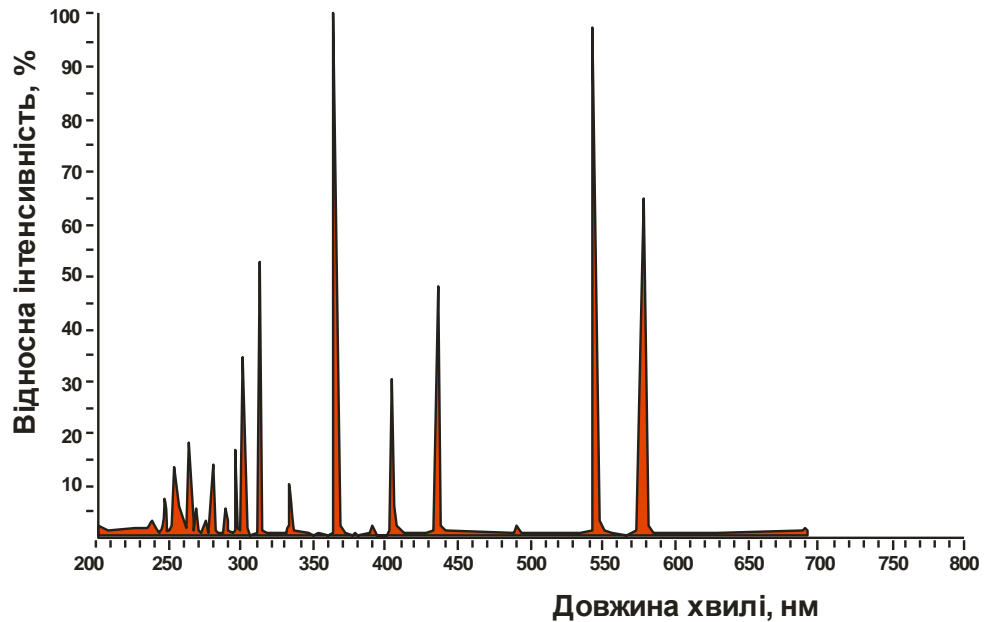


Рис. 3.9. Спектр ртутно-кварцової лампи

Фотокаталітичну активність покриття по відношенню до органічних сполук можна вивчати по кінетиці знебарвлення органічних барвників. Результат такої дії можна спостерігати візуально або за допомогою звичайних спектральних випробувань. В роботі в якості органічного барвника використовувався Rhodamine 6G. Його концентрований розчин в етиловому спирті наносився на комерційне самоочисне скло (Pilkington Activ).

Дослідний зразок з боку нанесеного покриття опромінювався впродовж 3-х годин ртутно-кварцовою лампою потужністю 250 Вт з відстані 0,5 м. Наявність потужних смуг випромінювання в УФ-діапазоні (185, 254, 365 нм) дозволяє прискорити знебарвлення. Саме, в цьому і полягав процес

моделювання. Покриття весь час підтримувалося у вологому стані, для чого воно періодично обприскувалося водяним аерозолем.

Спектральні дослідження провадились за стандартною методикою на спектрофотометрі СФ-46.

На рис.3.10 наведені спектральні криві пропускання дослідного зразка до і після опромінення. У початковому стані барвне покриття практично непрозоре для довжин хвиль, що відповідають кольорам від блакитного до жовтого. Це пов'язано з потужною полосою поглинання родаміну при довжині 530 нм (зелений промінь). Після опромінення пропускання світла в зазначеному діапазоні суттєво збільшується, що свідчить про деградацію барвника і явище самоочищення. Ступінь перебігу цього процесу можна оцінювати по збільшенню пропускання при довжині хвилі 530 нм або по загальному збільшенню інтегрального пропускання в усьому діапазоні видимого світла. Воно становило приблизно 40%.

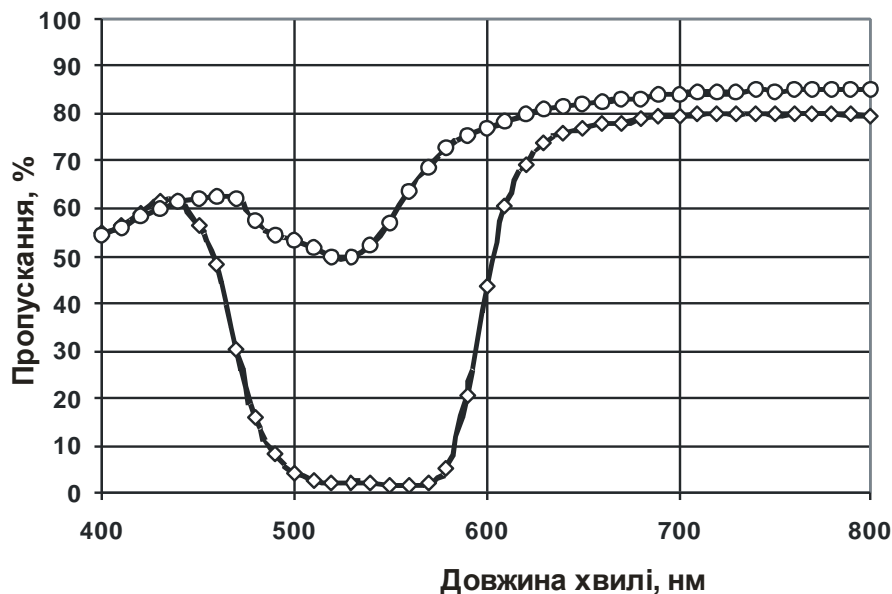


Рис. 3.10. Спектральне пропускання скла з фото каталітичним покриттям до і після опромінювання

#### 4. ДОСЛІДЖЕННЯ МІЦНОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ФЛОАТ СТЕКЛОЛ

Для експериментальних досліджень були використані комерційні стекла PILKINTONG, зразки яких у вигляді аркушів форматом 4×20× 250 мм були люб'язно надані кафедрі київською фірмою GLASS-TEAM.

Одержані зразки флоат-скла мали відношення до трьох серій виробів.

1. Флоат-скло без будь-якої подальшої обробки.
2. Флоат-скло, модифіковане  $TiO_2$ , з подальшим функціональним призначенням як самоочисне.
3. Флоат-скло, модифіковане  $SnO_2$ , з подальшим функціональним призначенням як електропровідне.

Особливістю флоат-процесу є те, що в процесі формування одна сторона стрічки скла контактує з розплавом олова, інша – з газовим середовищем, що складається з азоту і водню.

Цілком очікуваним може бути той факт, що різні поверхні матимуть дещо різні експлуатаційні властивості. З літературних джерел відомо, що сторона, що контактувала з газовим середовищем, має більш впорядковану будову. Вона визначається і більшою міцністю. Але для практики застосування це не є принциповою обставиною. А, головне те, що саме цю сторону використовують для нанесення модифікуючих покриттів різного функціонального призначення.

Нами була висунута робоча гіпотеза про те, що модифікування поверхні скла може призводити до її зміцнення. На даному етапі ми хотіли пересвідчитись в цьому стосовно покриттів з  $TiO_2$  та  $SnO_2$ . На листовому склі Pilkintong таке покриття наноситься піролітичним On-line – методом і, зрозуміло, зі сторони, оберненої до газового простору, так званої “газової сторони”. Протилежна сторона, що контактувала з розплавленим оловом, має назву “флоат-сторони”.

Найбільш переконливі свідчення про міцнісні властивості сторін можна одержати шляхом випробування зразків скла на вигін. Відомо, що скло приблизно в 10 разів гірше чинить опір на розрив, ніж на стиск. Тому при іспиті на згин отримувані значення мають характеризувати міцність сторони, що протилежить діючій силі, тобто вигнутої сторони.

#### 4.1 Показники міцності вихідного флоат-скла

##### 4.1.1 Міцність на згин вихідного флоат-скла

Міцність на згин досліджувалась для двох варіантів навантаження.

##### 4.1.1.1 Напруження розтягу з боку “газової” сторони

Результати наведені в табл. 4.1 і на рис. 4.1 і 4.2

Таблиця 4.1 – Комп’ютерна обробка показників міцності вихідного флоат-скла (розтяг з боку “газової” сторони)

№ експерименту	Довжина пластини (L), см	Товщина пластини ( $\delta$ ), см	Ширина пластини (b), см	Площа поперечного перерізу, см <sup>2</sup>	Сила руйнування, Н	Міцність на згин, Н/см <sup>2</sup>	Міцність на згин, Мпа	4i	(4i-a) <sup>2</sup>	НОРМРАСП(4i;a; $\delta$ ;ЛОЖЬ)	НОРМРАСП(4i;a; $\delta$ ;ИСТИН A)
1	5	0,4	2	0,8	1080	25313	253	253	9055	0,00130	0,97169
2	5	0,4	2	0,8	360	8438	84	84	5416	0,00270	0,07021
3	5	0,4	2	0,8	600	14063	141	141	301	0,00752	0,36413
4	5	0,4	2	0,8	500	11719	117	117	1663	0,00572	0,20698
5	5	0,4	2	0,8	700	16406	164	164	37	0,00793	0,54858
6	5	0,4	2	0,8	480	11250	113	113	2067	0,00528	0,18119
7	5	0,4	2	0,8	800	18750	188	188	872	0,00671	0,72293
8	5	0,4	2	0,8	640	15000	150	150	64	0,00789	0,43659
9	5	0,4	2	0,8	980	22969	230	230	5144	0,00285	0,92460
10	5	0,4	2	0,8	600	14063	141	141	301	0,00752	0,36413
								$\Sigma$	1579,68 8	$\Sigma$	24919
								$a=\Sigma/n$	157,968 8	$\Sigma/n$	2492
											50

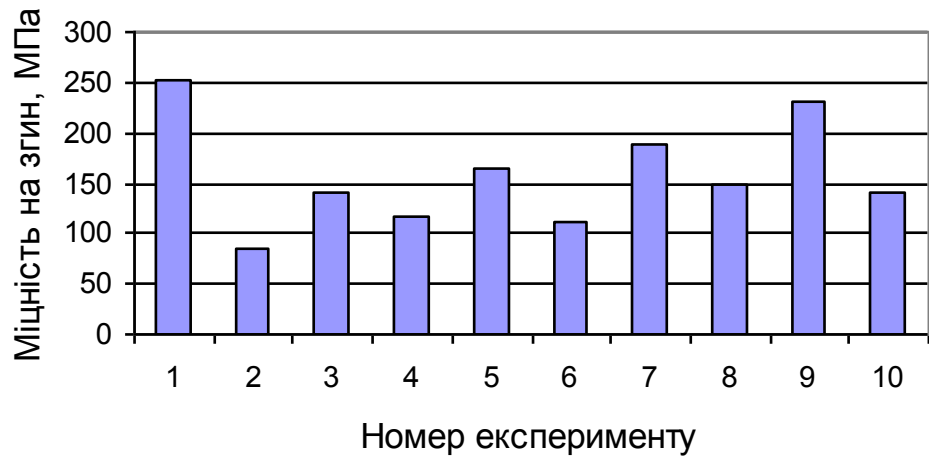


Рис. 4.1. Гістограма показників міцності вихідного флоат-скла (розтяг з боку “газової” сторони)

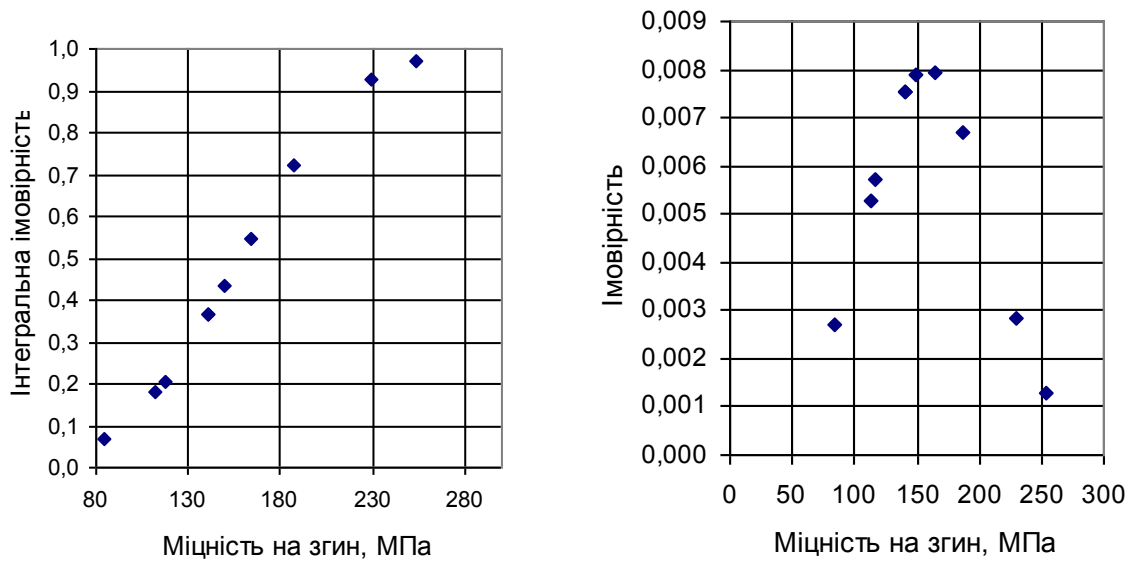


Рис. 4.2. Розподіл (за Гаусом) показників міцності вихідного флоат-скла (розтяг з боку “газової” сторони)

### 4.1.1.2 Напруження розтягу з боку флоат-сторони

Результати наведені в табл. 4.2 і на рис. 4.3 і 4.4

Таблиця 4.2 – Комп'ютерна обробка показників міцності вихідного флоат-скла (розтяг з боку флоат-сторони)

№ експерименту	Длина пластини (L), см	Товщина пластини ( $\delta$ ), см	Ширина пластини (b), см	Площа поперечного перерізу, $\text{см}^2$	Сила руйнування, Н	Міцність на згин, $\text{Н/см}^2$	Міцність на згин, МПа	$4i$	$(4_i - a)^2$	НОРМРАСП(4 <sub>i</sub> ; a; $\delta$ ; ЛОЖЬ)	НОРМРАСП(4 <sub>i</sub> ; a; $\delta$ ; ИСТИНА)
1	5	0,4	2	0,8	207	4852	48,5	48,5	2,5	0,12568	0,72175
2	5	0,4	2	0,8	198	4641	46,4	46,4	0,3	0,14638	0,42001
3	5	0,4	2	0,8	188	4406	44,1	44,1	8,3	0,08342	0,14017
4	5	0,4	2	0,8	200	4688	46,9	46,9	0,0	0,14935	0,48950
5	5	0,4	2	0,8	194	4547	45,5	45,5	2,2	0,12822	0,29015
6	5	0,4	2	0,8	180	4219	42,2	42,2	22,6	0,03055	0,03740
7	5	0,4	2	0,8	205	4805	48,0	48,0	1,2	0,13721	0,66002
8	5	0,4	2	0,8	196	4594	45,9	45,9	1,0	0,13913	0,35293
9	5	0,4	2	0,8	215	5039	50,4	50,4	11,9	0,06499	0,90151
10	5	0,4	2	0,8	220	5156	51,6	51,6	21,3	0,03351	0,95810
								$\Sigma$	<b>469</b>	$\Sigma$	<b>71,3</b>
								$a = \Sigma/n$	<b>47</b>	$\Sigma/n$	<b>7,1</b>
										$\delta = \sqrt{\Sigma/n}$	<b>2,670</b>

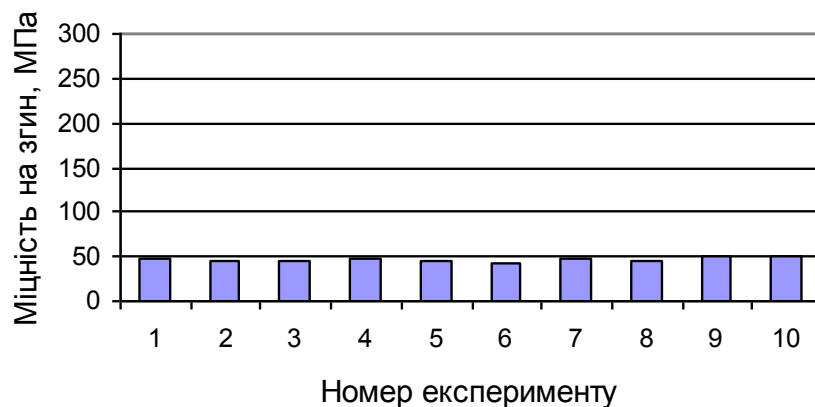


Рис. 4.3. Гістограма показників міцності вихідного флоат-скла (розтяг з боку флоат-сторони)

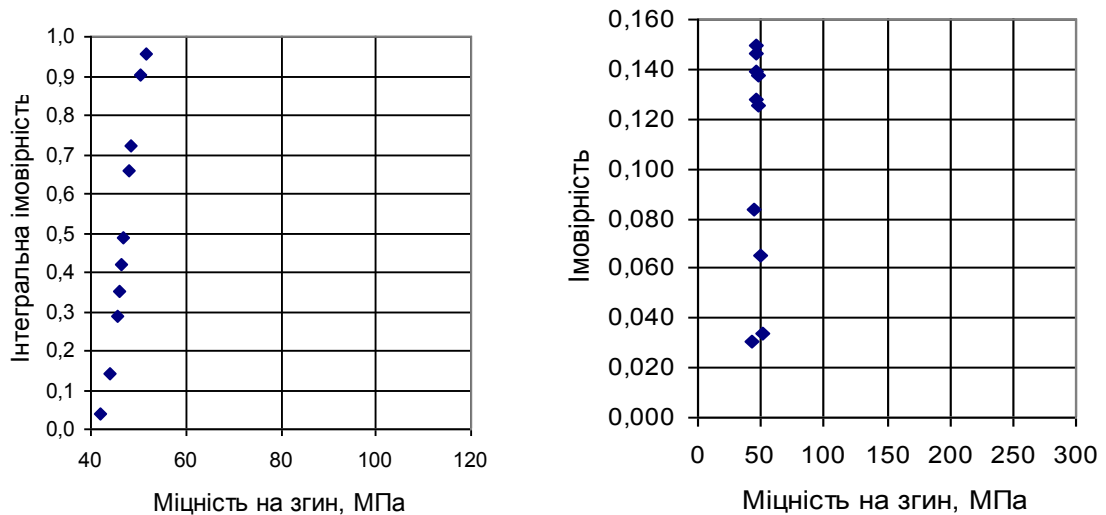


Рис. 4.4. Розподіл (за Гаусом) показників міцності вихідного флоат-скла (розтяг з боку флоат-сторони)

Наші іспити на вигин вихідного флоат-скла показали зовсім неочікувані і несподівані результати. Одні й ті ж самі зразки показали різочу різницю в показниках міцності. З одного боку скло має приблизно у 3 рази більшу міцність. Середньостатистичне значення для газової сторони -160 МПа, з флоат-сторони -60 МПа.

В літературі є згадки про те, що флоат-сторона має меншу міцність, але не в такому ступені. Ми знайшли пояснення цьому факту. Розкрій скла для виготовлення наданих нам зразків виконувався саме збоку флоат-сторони, що ще більше послабило її міцність. Це пояснюється тим фактом, що різець залишає численні мікродефекти на торцевих поверхнях, що знижують міцність зразка. Такі дефекти помітні навіть візуально.

Була зроблена спроба нівелювати дію цих дефектів шляхом шліфування і фацетування торцевих поверхонь.



### 4.1.2 Міцність на згин флоат-скла після механічної обробки

Результати наведені на рис. 4.5

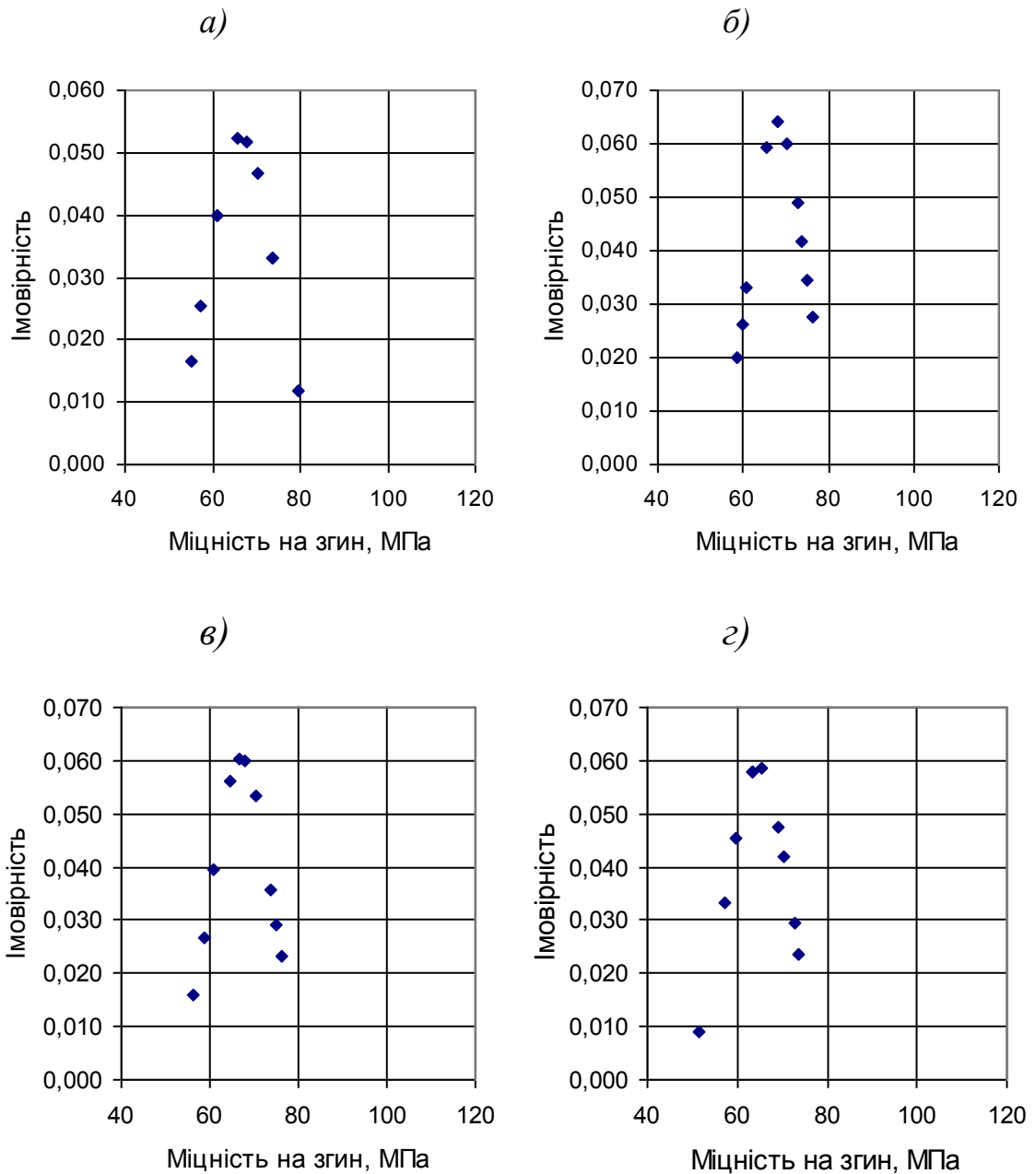


Рис. 4.5. Розподіл (за Гаусом) показників міцності вихідного флоат-скла після механічної обробки

- a) Скло шліфоване (напруження розтягу на “газовій” стороні)
- б) Скло шліфоване (напруження розтягу на флоат-стороні)
- в) Скло факетоване (напруження розтягу на “газовій” стороні)

з) Скло фасетоване (напруження розтягу на флоат- стороні)

Іспити на міцність показали ще більш неочікувані результати. Показники міцності для обох сторін стали практично однаковими. Треба сказати, що асиметрія показників міцності зникає, а їх значення цілком задовольняють вимогам щодо засклення.

Іспити на міцність показали ще більш неочікувані результати. Показники міцності для обох сторін стали практично однаковими, в межах 65÷70 МПа.. Треба сказати, що асиметрія показників міцності зникає, а їх значення цілком задовольняють вимогам щодо засклення.

#### 4.1.3 Мікротвердість вихідного флоат-скла

Результати наведені в табл. 4.3 і на рис. 4.6 і 4.7

Таблиця 4.3 – Комп'ютерна обробка показників мікротвердості вихідного флоат-скла

Поверхня скла	Навантаження, г	Діагональ, одиниці лімбу	F, Н	Діагональ, d мкм	Діагональ d, м	$d^2, м^2$	H, Мпа	H, МПа (середнє для навантаження)		H, МПа (середнє для скла)
Флоат-сторона	50	36	0,49	11,88	1,19E-05	1,41E-10	6437	6625	50	<b>6737</b>
	50	33	0,49	10,89	1,09E-05	1,19E-10	7660			
	50	38	0,49	12,54	1,25E-05	1,57E-10	5777			
	100	48	0,98	15,84	1,58E-05	2,51E-10	7241	6777	75	
	100	50	0,98	16,5	1,65E-05	2,72E-10	6674			
	100	51	0,98	16,83	1,68E-05	2,83E-10	6415			
	150	59	1,47	19,47	1,95E-05	3,79E-10	7189	6809	100	
	150	62	1,47	20,46	2,05E-05	4,19E-10	6511			
	150	61	1,47	20,13	2,01E-05	4,05E-10	6726			
"Газова" сторона	50	34	0,49	11,22	1,12E-05	1,26E-10	7216	7674	50	<b>7814</b>
	50	32	0,49	10,56	1,06E-05	1,12E-10	8147			
	50	33	0,49	10,89	1,09E-05	1,19E-10	7660			
	100	47	0,98	15,51	1,55E-05	2,41E-10	7553	7580	75	
	100	45	0,98	14,85	1,49E-05	2,21E-10	8239			
	100	49	0,98	16,17	1,62E-05	2,61E-10	6949			
	150	55	1,47	18,15	1,82E-05	3,29E-10	8273	8186	100	
	150	54	1,47	17,82	1,78E-05	3,18E-10	8582			

150	57	1,47	18,81	1,88E-05	3,54E-10	7703			
-----	----	------	-------	----------	----------	------	--	--	--

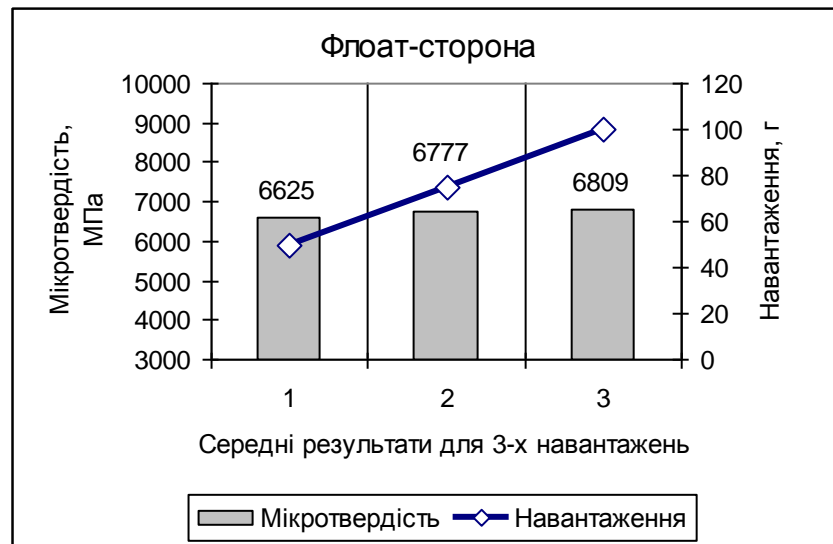


Рис. 4.6 Мікротвердість флоат-скла з боку флоат-сторони

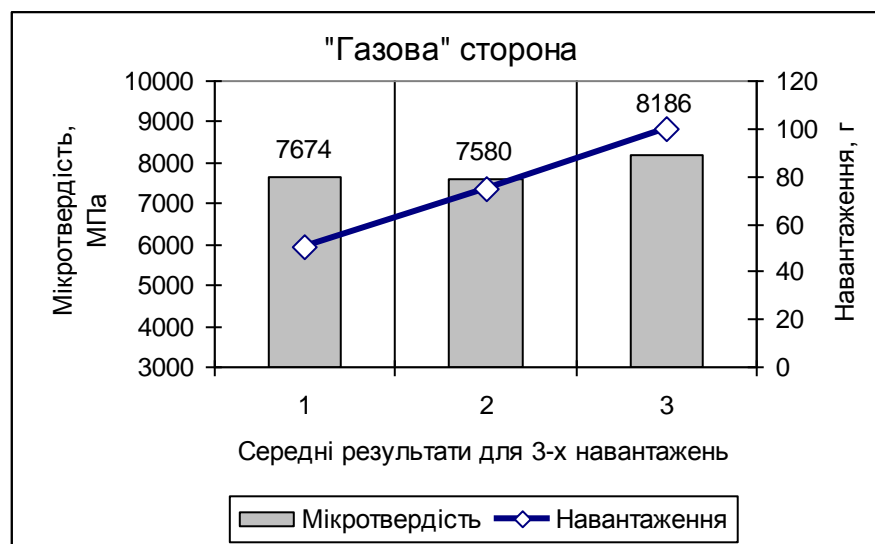


Рис. 4.7 Мікротвердість флоат-скла з боку "газової" сторони-сторони

Побічно, про більшу міцність газової сторони свідчить іспити на мікротвердість. Середня мікротвердість для флоат-сторони – 6,7 ГПа, газової сторони – 7,8 ГПа.



## 4.2 Показники міцності скла, модифікованого TiO<sub>2</sub>

Наступні дослідження були проведені зі склом, модифікованим TiO<sub>2</sub>.

### 4.2.1 Міцність на згин скла, модифікованого TiO<sub>2</sub>

#### 4.2.1.1 Напруження розтягу з боку модифікованої сторони

Результати наведені в табл. 4.4 і на рис. 4.8 і 4.9

Таблиця 4.4 – Комп'ютерна обробка показників міцності флоат-скла (розтяг з боку модифікованої-сторони)

№ експерименту	Длина пластини (L), см	Товщина пластини (δ), см	Ширина пластини (b), см	Площа поперечного перерізу, см <sup>2</sup>	Сила руйнування, Н	Міцність на згин, Н/см <sup>2</sup>	Міцність на згин, Мпа	4i	(4-a) <sup>2</sup>	НОРМРАСП(4i;a;δ;ЛОЖЬ)	НОРМРАСП(4i;a;δ;ИСТИНА)
1	5	0,4	2	0,8	200	4688	46,9	46,9	129,2	0,01928	0,09180
2	5	0,4	2	0,8	220	5156	51,6	51,6	44,6	0,03439	0,21728
3	5	0,4	2	0,8	230	5391	53,9	53,9	18,8	0,04104	0,30600
4	5	0,4	2	0,8	290	6797	68,0	68,0	94,6	0,02443	0,87241
5	5	0,4	2	0,8	190	4453	44,5	44,5	188,0	0,01289	0,05436
6	5	0,4	2	0,8	260	6094	60,9	60,9	7,3	0,04441	0,62374
7	5	0,4	2	0,8	270	6328	63,3	63,3	25,4	0,03923	0,72223
8	5	0,4	2	0,8	285	6680	66,8	66,8	73,2	0,02829	0,84153
9	5	0,4	2	0,8	300	7031	70,3	70,3	145,7	0,01722	0,92103
10	5	0,4	2	0,8	240	5625	56,3	56,3	4,0	0,04542	0,40786
								Σ	582,4219	Σ	730,7
								a=Σ/n	58,24219	Σ/n	73,1
								$\delta = \sqrt{\Sigma/n}$		8,5	

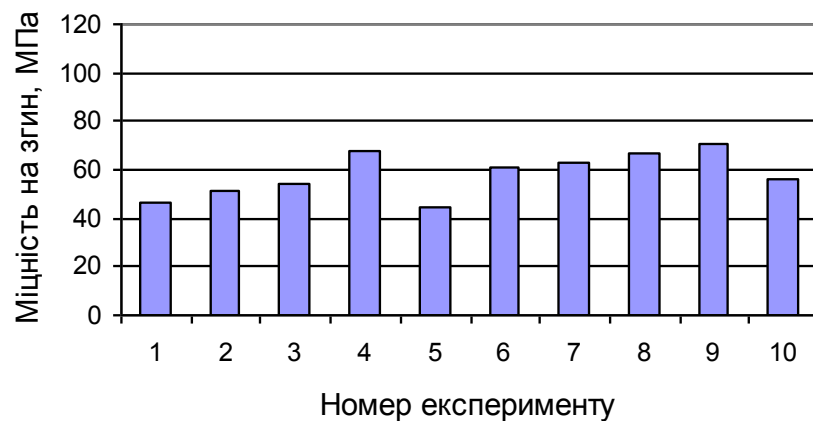


Рис. 4.8. Гістограма показників міцності флоат-скла (розтяг з боку модифікованої-сторони)

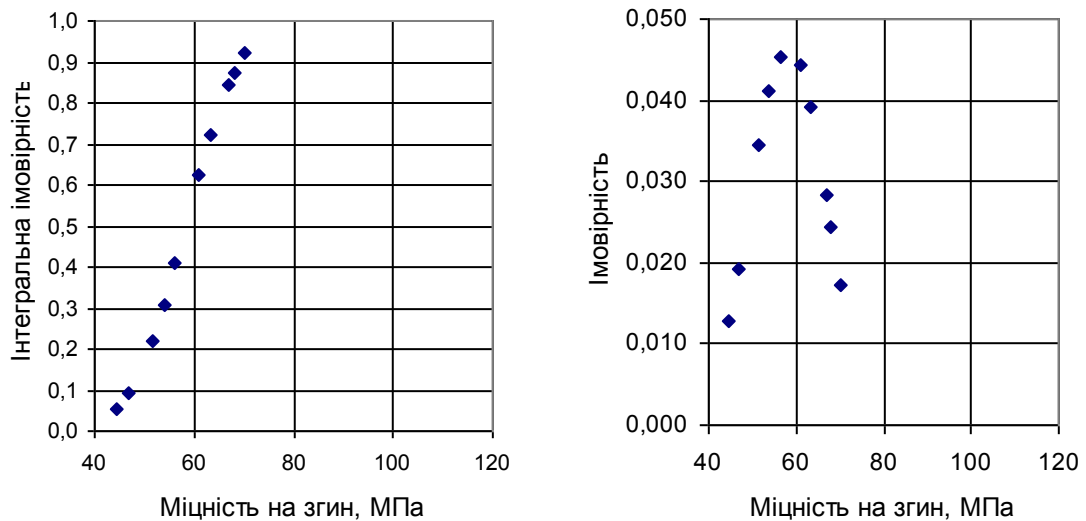


Рис. 4.9. Розподіл (за Гаусом) показників міцності флоат-скла (розтяг з боку модифікованої-сторони)

#### 4.2.1.2 Напруження розтягу з боку немодифікованої сторони

Результати наведені в табл. 4.5 і на рис. 4.10 і 4.11

Таблиця 4.5 – Комп'ютерна обробка показників міцності флоат-скла (розтяг з боку немодифікованої сторони)

№ експерименту	Длина пластини (L), см	Товщина пластини (δ), см	Ширина пластини (b), см	Площа поперечного перерізу, см <sup>2</sup>	Сила руйнування, Н	Міцність на згин, Н/см <sup>2</sup>	Міцність на згин, Мпа	4i	(4i-a) <sup>2</sup>	НОРМРАСП(4i;a;δ;ЛОЖЬ)	НОРМРАСП(4i;a;δ;ИСТИНА)
1	5	0,4	2	0,8	270	6328	63,3	63,3	758,4	0,00580	0,04455
2	5	0,4	2	0,8	490	11484	114,8	114,8	577,1	0,00820	0,93098
3	5	0,4	2	0,8	420	9844	98,4	98,4	58,0	0,02205	0,68092
4	5	0,4	2	0,8	470	11016	110,2	110,2	373,9	0,01208	0,88371
5	5	0,4	2	0,8	400	9375	93,8	93,8	8,6	0,02423	0,57177
6	5	0,4	2	0,8	380	8906	89,1	89,1	3,1	0,02448	0,45679
7	5	0,4	2	0,8	365	8555	85,5	85,5	27,8	0,02336	0,37238
8	5	0,4	2	0,8	450	10547	105,5	105,5	214,6	0,01636	0,81710
9	5	0,4	2	0,8	330	7734	77,3	77,3	181,6	0,01742	0,20270
10	5	0,4	2	0,8	300	7031	70,3	70,3	420,6	0,01105	0,10274
								Σ	908,2	Σ	2623,7

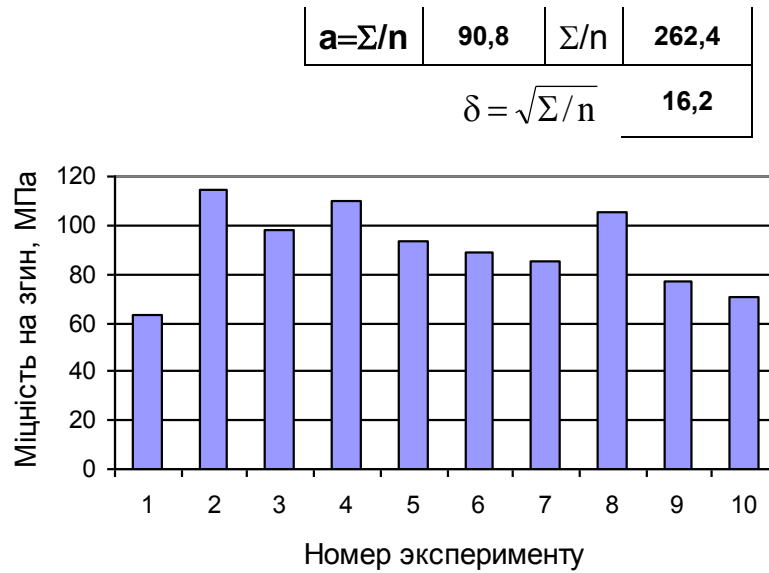


Рис. 4.10. Гістограма показників міцності флоат-скла (розтяг з боку не модифікованої сторони)

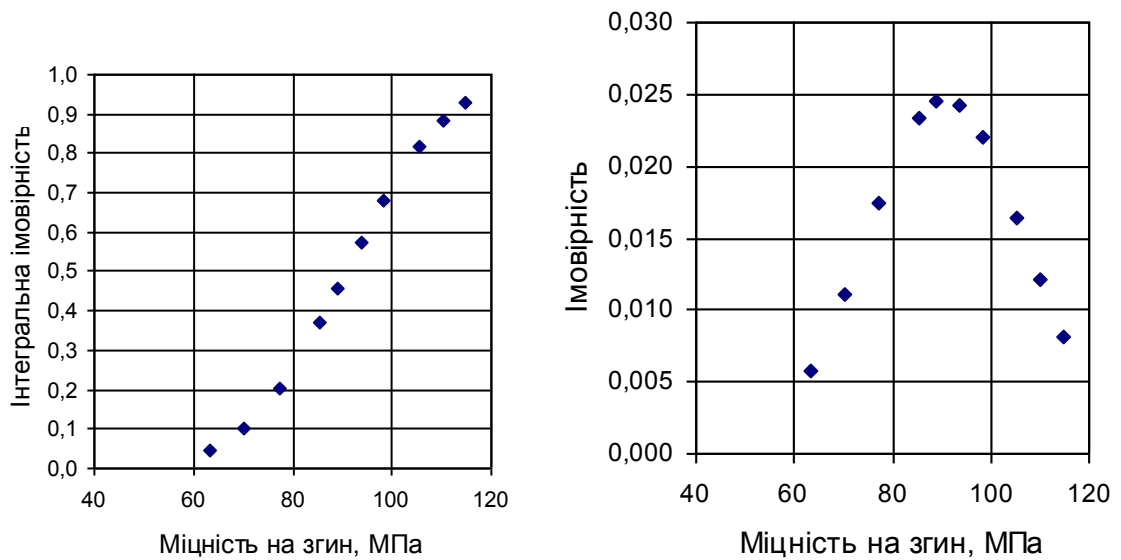


Рис. 4.11. Розподіл (за Гаусом) показників міцності флоат-скла (розтяг з боку немодифікованої сторони)

Результат видався також несподіваним. Модифікована сторона має меншу міцність ( $\approx 80$ МПа), немодифікована ( $\approx 90$ МПа),

#### 4.2.2 Мікротвердість скла, модифікованого TiO<sub>2</sub>

Результати наведені в табл. 4.6 і на рис. 4.12 і 4.13

Таблиця 4.6 – Комп'ютерна обробка показників мікротвердості флоат-скла, модифікованого TiO<sub>2</sub>

Поверхня скла	Навантаження, г	Діагональ, одиниці лімбу	F, Н	Діагональ, d мкм	Діагональ d, м	d <sup>2</sup> , м <sup>2</sup>	H, МПа	H, МПа (середнє для навантаження)		H, МПа (середнє для скла)
Покриття TiO <sub>2</sub>	50	38	0,49	12,54	1,25E-05	1,57E-10	5777	6103	50	<b>6151</b>
	50	37	0,49	12,21	1,22E-05	1,49E-10	6094			
	50	36	0,49	11,88	1,19E-05	1,41E-10	6437			
	75	45	0,735	14,85	1,49E-05	2,21E-10	6179	6179	75	
	75	45	0,735	14,85	1,49E-05	2,21E-10	6179			
	75	45	0,735	14,85	1,49E-05	2,21E-10	6179			
	100	52	0,98	17,16	1,72E-05	2,94E-10	6170	6170	100	
	100	52	0,98	17,16	1,72E-05	2,94E-10	6170			
	100	52	0,98	17,16	1,72E-05	2,94E-10	6170			
Без покриття	50	30	0,49	9,9	9,90E-06	9,80E-11	9269	8211	50	<b>8411</b>
	50	32	0,49	10,56	1,06E-05	1,12E-10	8147			
	50	34	0,49	11,22	1,12E-05	1,26E-10	7216			
	75	38	0,735	12,54	1,25E-05	1,57E-10	8666	8775	75	
	75	35	0,735	11,55	1,16E-05	1,33E-10	10215			
	75	41	0,735	13,53	1,35E-05	1,83E-10	7444			
	100	45	0,98	14,85	1,49E-05	2,21E-10	8239	8247	100	
	100	44	0,98	14,52	1,45E-05	2,11E-10	8618			
	100	46	0,98	15,18	1,52E-05	2,30E-10	7885			

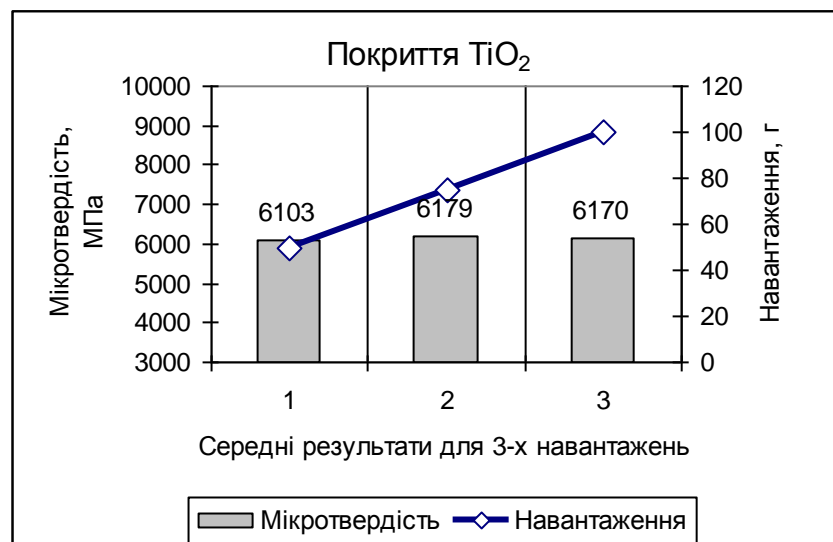




Рис. 4.12 Мікротвердість флоат-скла з боку модифікованої сторони

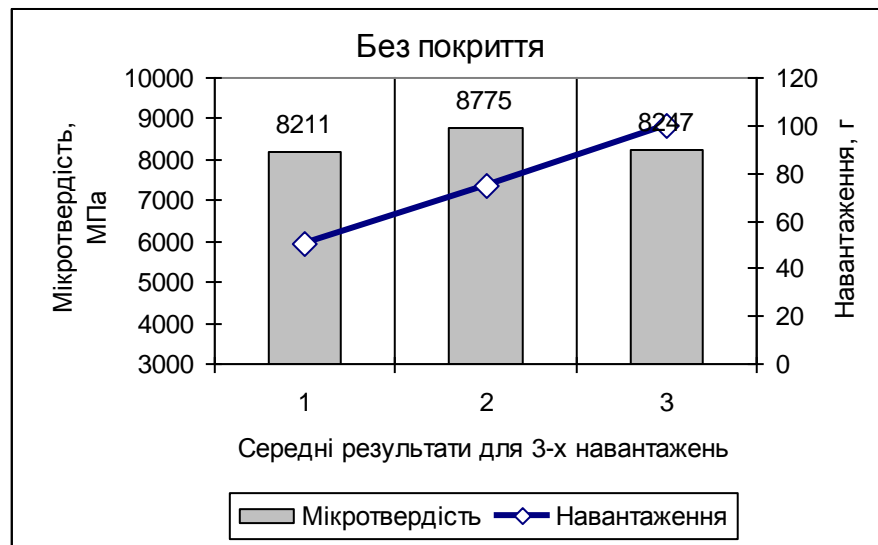


Рис. 4.13 Мікротвердість флоат-скла з боку немодифікованої сторони

Те ж саме спостерігається і для мікротвердості. Модифікована сторона ( $\approx 6,2$  ГПа), немодифікована ( $\approx 8,4$  ГПа).

### 4.3 Показники міцності скла, модифікованого $\text{SnO}_2$

Наступні дослідження були проведені зі склом, модифікованим  $\text{SnO}_2$ .

#### 4.3.1 Міцність на згин скла, модифікованого $\text{SnO}_2$

##### 4.3.1.1 Напруження розтягу з боку модифікованої сторони

Результати наведені в табл. 4.7 і на рис. 4.14 і 4.15

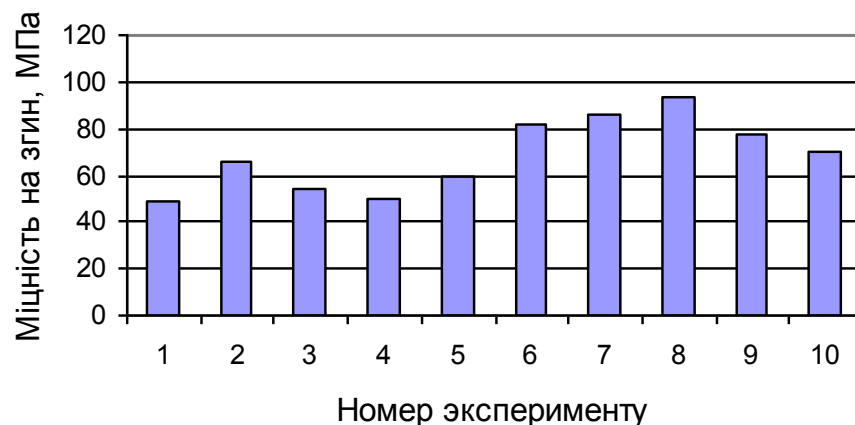


Рис. 4.14. Гістограма показників міцності флоат-скла (розтяг з боку модифікованої сторони)

Таблиця 4.7 – Комп'ютерна обробка показників міцності флоат-скла (розтяг з боку модифікованої сторони)

№ експерименту	Длина пластины (L), см	Товщина пластины (δ), см	Ширина пластины (b), см	Площа поперечного перерізу, см <sup>2</sup>	Сила руйнування, Н	Міцність на згин, Н/см <sup>2</sup>	Міцність на згин, МПа	4i	(4i-a) <sup>2</sup>	НОРМРАСП(4i;a;δ;ЛОЖЬ)	НОРМРАСП(4i;a;δ;ИСТИНА)
1	5	0,4	2	0,8	210	4922	49,2	49,2	383,0	0,01124	0,09297
2	5	0,4	2	0,8	280	6563	65,6	65,6	10,0	0,02635	0,41533
3	5	0,4	2	0,8	230	5391	53,9	53,9	221,5	0,01626	0,15724
4	5	0,4	2	0,8	215	5039	50,4	50,4	338,5	0,01245	0,10684
5	5	0,4	2	0,8	255	5977	59,8	59,8	81,4	0,02239	0,27098
6	5	0,4	2	0,8	350	8203	82,0	82,0	175,4	0,01806	0,81461
7	5	0,4	2	0,8	365	8555	85,5	85,5	280,8	0,01420	0,87131
8	5	0,4	2	0,8	400	9375	93,8	93,8	623,0	0,00650	0,95420
9	5	0,4	2	0,8	330	7734	77,3	77,3	73,2	0,02281	0,71843
10	5	0,4	2	0,8	300	7031	70,3	70,3	2,3	0,02682	0,54100
							Σ	<b>687,9</b>	Σ	<b>2189,2</b>	
							a=Σ/n	<b>68,8</b>	Σ/n	<b>218,9</b>	
									$\delta = \sqrt{\Sigma/n}$	<b>14,8</b>	

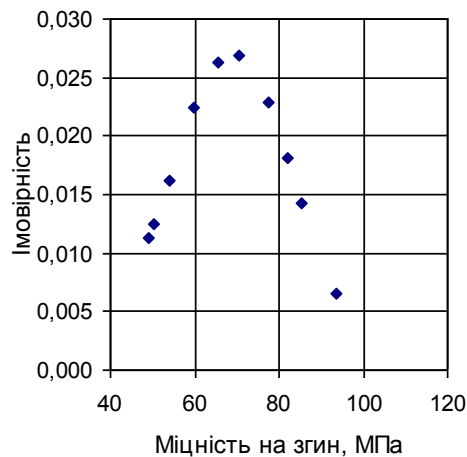
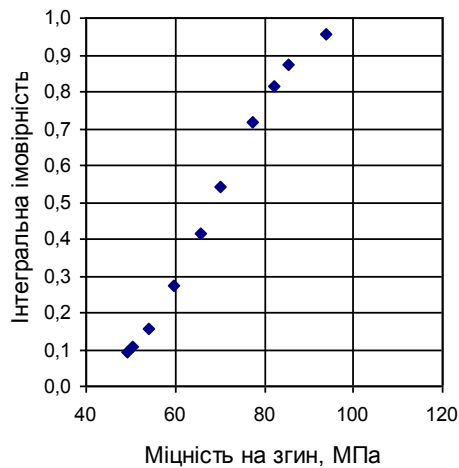


Рис. 4.15. Розподіл (за Гаусом) показників міцності флоат-скла (розтяг з боку модифікованої сторони).

### 4.3.1.2 Напруження розтягу з боку немодифікованої сторони

Результати наведені в табл. 4.8 і на рис. 4.16 і 4.17

Таблиця 4.8 – Комп'ютерна обробка показників міцності флоат-скла (розтяг з боку немодифікованої сторони)

№ експерименту	Длина пластини (L), см	Товщина пластини ( $\delta$ ), см	Ширина пластини (b), см	Площа поперечного перерізу, $\text{см}^2$	Сила руйнування, Н	Міцність на згин, $\text{Н/см}^2$	Міцність на згин, МПа	$4i$	$(4i-a)^2$	НОРМРАСП( $4i; a; \delta; \text{ЛОЖЬ}$ )	НОРМРАСП( $4i; a; \delta; \text{ИСТИНА}$ )
1	5	0,4	2	0,8	270	6328	63,3	63,3	2445,6	0,00486	0,17783
2	5	0,4	2	0,8	225	5273	52,7	52,7	3600,0	0,00398	0,13122
3	5	0,4	2	0,8	590	13828	138,3	138,3	652,6	0,00665	0,68337
4	5	0,4	2	0,8	480	11250	112,5	112,5	0,1	0,00745	0,49825
5	5	0,4	2	0,8	300	7031	70,3	70,3	1799,6	0,00544	0,21408
6	5	0,4	2	0,8	305	7148	71,5	71,5	1701,6	0,00554	0,22052
7	5	0,4	2	0,8	340	7969	79,7	79,7	1092,1	0,00616	0,26854
8	5	0,4	2	0,8	980	22969	229,7	229,7	13678,0	0,00069	0,98553
9	5	0,4	2	0,8	620	14531	145,3	145,3	1061,3	0,00619	0,72857
10	5	0,4	2	0,8	700	16406	164,1	164,1	2634,6	0,00471	0,83114
								$\Sigma$	<b>1127,3</b>	$\Sigma$	<b>28665,5</b>
								$a=\Sigma/n$	<b>112,7</b>	$\Sigma/n$	<b>2866,6</b>
								$\delta = \sqrt{\Sigma/n}$		<b>53,5</b>	

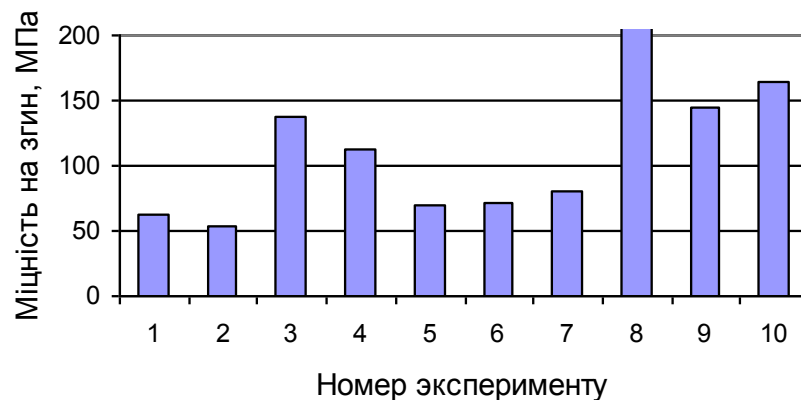


Рис. 4.16. Гістограма показників міцності флоат-скла (розтяг з боку немодифікованої сторони)

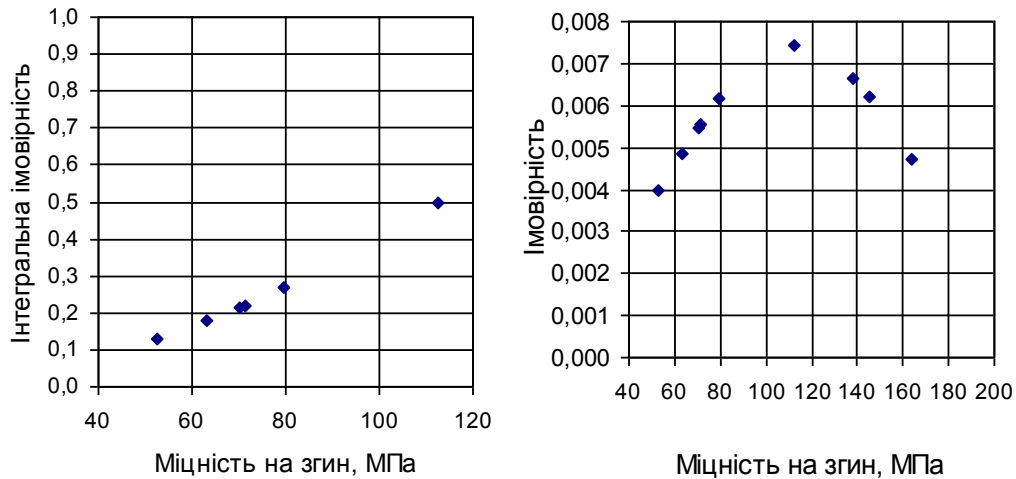


Рис. 4.17. Розподіл (за Гаусом) показників міцності флоат-скла (розтяг з боку немодифікованої сторони)

Результат видався подібним до попереднього. Модифікована сторона має меншу міцність ( $\approx 85$ МПа), немодифікована ( $\approx 115$ МПа),

### 4.3.2 Мікротвердість скла, модифікованого SnO<sub>2</sub>

Результати наведені в табл. 4.9 і на рис. 4.18 і 4.19

Таблиця 4.9 – Комп'ютерна обробка показників мікротвердості флоат-скла, модифікованого SnO<sub>2</sub>

Поверхня скла	Навантаження, г	Діагональ, одиниці лімбу	F, Н	Діагональ, d мкм	Діагональ d, м	d <sup>2</sup> , м <sup>2</sup>	H, Мпа	H, МПа (середнє для навантаження)	H, МПа (середнє для скла)
Покриття SnO <sub>2</sub>	50	40	0,49	13,2	1,32E-05	1,74E-10	5214	4969	50
	50	42	0,49	13,86	1,39E-05	1,92E-10	4729		
	50	41	0,49	13,53	1,35E-05	1,83E-10	4963		
	100	62	0,98	20,46	2,05E-05	4,19E-10	4340	4343	100
	100	63	0,98	20,79	2,08E-05	4,32E-10	4204		
	100	61	0,98	20,13	2,01E-05	4,05E-10	4484		
	150	79	1,47	26,07	2,61E-05	6,80E-10	4010	3881	150
	150	82	1,47	27,06	2,71E-05	7,32E-10	3722		
	150	80	1,47	26,4	2,64E-05	6,97E-10	3910		
без покриття	50	35	0,49	11,55	1,16E-05	1,33E-10	6810	7131	50
	50	32	0,49	10,56	1,06E-05	1,12E-10	8147		

50	36	0,49	11,88	1,19E-05	1,41E-10	6437	6949	100	<b>6800</b>
100	49	0,98	16,17	1,62E-05	2,61E-10	6949			
100	49	0,98	16,17	1,62E-05	2,61E-10	6949			
100	49	0,98	16,17	1,62E-05	2,61E-10	6949			
150	68	1,47	22,44	2,24E-05	5,04E-10	5412	6321	150	
150	58	1,47	19,14	1,91E-05	3,66E-10	7439			
150	64	1,47	21,12	2,11E-05	4,46E-10	6110			

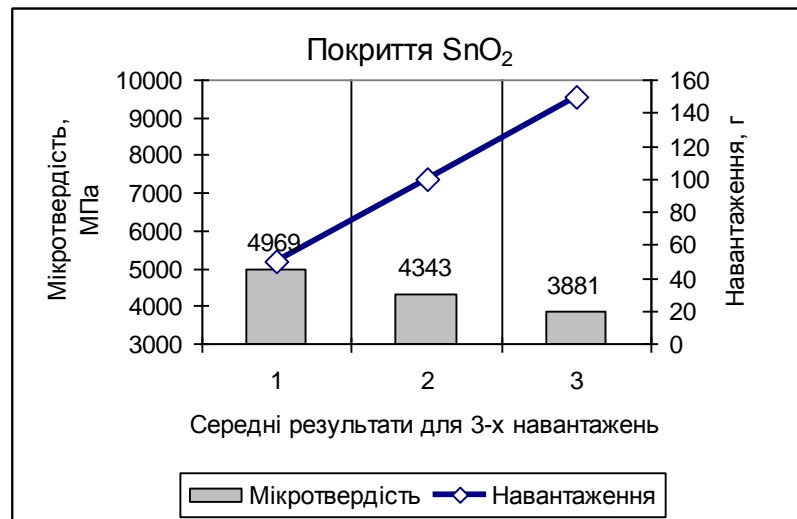


Рис. 4.18 Мікротвердість флуат-скла з боку модифікованої сторони

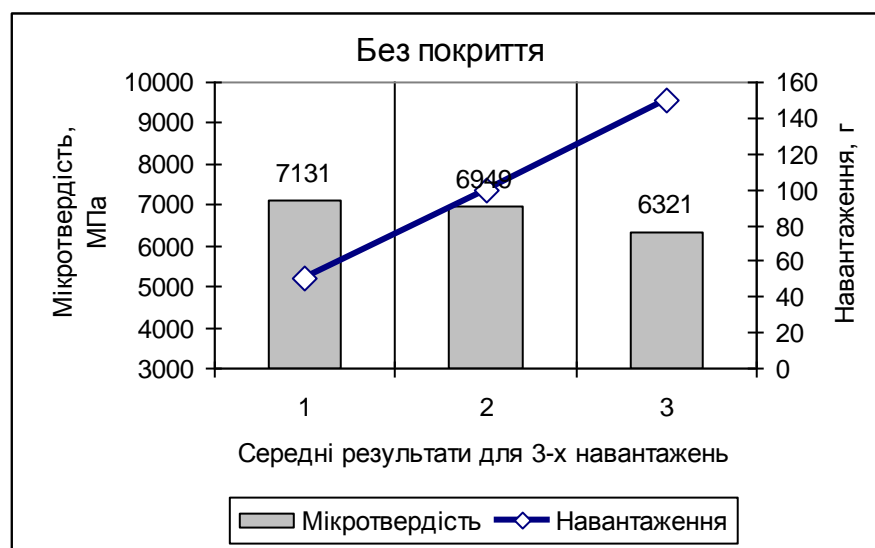


Рис. 4.19 Мікротвердість флуат-скла з боку немодифікованої сторони

Те ж саме спостерігається і для мікротвердості. Модифікована сторона ( $\approx 4,4$ ГПа), немодифікована ( $\approx 6,8$ ГПа).

## 5. ХІМІЧНІ МЕТОДИ ЗМІЦНЕННЯ СКЛА

### 5.1. Зміцнення скла методом іонного обміну

#### 5.1.1 Теорія зміцнення скла методом іонного обміну

Для зміцнення стекол використовують іонний обмін. При цьому в приповерхній області створюється стискаючий шар.

Процес іонного обміну полягає у заміщенні у поверхневому шарі нагрітого скла іонів одних лужних металів іонами інших лужних металів. Іонний обмін може бути низькотемпературним, високотемпературним і комбінованим (подвійним).

З метою такого хімічного зміцнення скло витримують у контакті з розплавом солі відповідного лужного металу поблизу температури трансформації  $T_g$  (вище або нижче) протягом певного часу. Оскільки всі реакції іонного обміну такого роду обумовлені дифузією, вирішальну роль відіграють температура й тривалість процесу, тобто кількість іонів, що обмінялися, при певній температурі пропорційна кореню квадратному із часу.

Щоб досягти бажаного ефекту підвищення поверхневої міцності, потрібно за допомогою іонного обміну створити напруги стиску в шарі товщиною мінімум 10 мкм.

При **низькотемпературному** іонному обміні (температура скла й розплаву нижче  $T_g$ ) лужні іони в поверхневому шарі скла заміщаються лужними іонами з більшим іонним радіусом. Так, іони  $\text{Na}^+$  з радіусом 0,098 нм заміщають іонами  $\text{K}^+$  з радіусом 0,133 нм. При цьому порожнини кремнекисневого каркаса в структурі скла зменшуються й структурна сітка поверхневого шару скла ущільнюється на глибину 30-40 мкм.

Нижче  $T_g$  у склі практично неможлива в'язка течія, – воно пружне. Для досягнення бажаного напруження стиску у такому склі малі іони повинні

бути замінені на більші, узяті з розплаву солей. Для цієї мети натрієві стекла витримують певний час у розплаві  $\text{KNO}_3$  при  $300\text{-}450^\circ\text{C}$ , тобто нижче  $T_g$ . Чим вище температура, тим більше рухливість іона у склі й, отже, більше швидкість іонного обміну. Таке зміцнення може призвести до зростання механічної міцності скла у 3-4 рази, а термостійкості у 1,5-2 рази.

Якщо іон скла заміщається більшим іоном із зовнішнього джерела, то через різницю в їхніх об'ємах відбувається значне напруження стиску в області обміну. Такий процес може викликати дуже великі поверхневі напруження — до 300-400 МПа.

При високотемпературному іонному обміні (температура скла й розплаву вище  $T_g$ ) лужні іони у поверхневому шарі скла на противагу низькотемпературному процесу заміщаються лужними іонами з меншим іонним радіусом. Так, іони  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$  скла заміщаються іонами літію з іонним радіусом 0,068 нм із розплаву  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Вони здатні проникати у скло на глибину до 250 мкм. Силікати літію мають менший коефіцієнт термічного розширення, ніж силікати натрію й калію; тому при наступному охолодженні скла дифузійний поверхневий шар скорочується в меншому ступені, ніж внутрішні шари. У ньому з'являються напруження стиску, які приводять до збільшення механічної міцності й термічної стійкості скла.

У зв'язку з тим, що товщина стиснутого шару при високотемпературному іонному обміні більше, ніж при низькотемпературному, зміцнення в цьому випадку може бути 10 - 12-кратним. Додаткового зміцнення можна досягти при обробці скла, зміцненого іонами літію, у розплаві солі калію. Різниця між іонними радіусами  $\text{Li}^+$  і  $\text{K}^+$  більше, ніж у випадку  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$ , що й дає значно більший зміцнюючий ефект.

Прискорити іонний обмін можна додатково накладенням електричного поля (електрофорез). Замість розплавів солей можна застосовувати пасти, що містять іони, які вступають в іонообмінний процес. Поверхня скла

покривається пастою й потім нагрівається, завдяки чому відбувається іонний обмін.

При збільшенні напружень у стеклах хімічна стійкість звичайно знижується. Однак у стеклах, підданих іонному обміну, хімічна стійкість до розведеної соляної кислоти й води стає істотно більше, ніж у ненапружених стеклах того ж складу.

Існує ймовірність кристалізації скла при певному, небажаному співвідношенні між його складом, іоном що вводиться, температурою й тривалістю обробки. З одного боку, кристалізація сприяє зміцненню, що навіть використовується для спеціальних стеклах, але, з іншого боку, через занадто високі напруження можуть утворитися тріщини, і міцність знизиться.

#### **Захист поверхні скла шляхом іонного обміну з газами**

Вироби обробляють при високих температурах кислими газами, найкраще поблизу точки трансформації (наприклад, під час відпалу). Здебільшого для цієї мети використовують діоксид сірки.

Способи обробки скла можуть бути різними: вдмухування певних кількостей зволжених газів  $\text{SO}_2$  або  $\text{SO}_3$  через сопла (технічне рішення цього способу ускладнюється через корозію), введення в зону обробки таблеток сульфату амонію. Застосування останніх зручніше й краще з екологічної точки зору. Амонійні сполуки дисоціюють при високих температурах.

В обох випадках реагуючим компонентом є  $\text{SO}_3$ , що вилугує поверхневі іони лугів і в такий спосіб витягає їх зі скла. На поверхні утворюються сульфати лугів.

Замість газоподібного оксиду сірки можуть бути використані інші кислі гази, наприклад  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  або органічні сполуки з кислими групами на основі хлориду або триоксиду сірки. Замість сульфату амонію може бути застосований хлорид амонію та інші. Однак сполуки сірки зарекомендували



себе як найбільш ефективні внаслідок невеликої летючості сірчаної кислоти, що утвориться в ході процесу.

В результаті такої обробки з поверхні віддаляються лужні іони й відбувається утворення шару, збагаченого кремнеземом. Зменшення вмісту лужного компонента знижує КТР поверхневого шару й приводить до його стиску після охолодження скла. Обробка кислими газами переслідує головним чином все-таки іншу мету – підвищення хімічної стійкості.

### 5.1.2 Експериментальна апробація іонообмінного зміцнення скла

Для апробації ефекту зміцнення скла методом іонного обміну були заготовлені пластинки віконного скла товщиною ~3 мм. Ширина пластин варіювала межах  $20 \pm 1$  мм. Довжина пластин дорівнювала 60 мм (з урахуванням відстані між опорами 50 мм). Для дослідження міцності на згин було заготовлено 20 пластин. Десять з них були контрольні (вихідні, такі, що не оброблялись). Значення їх міцності на згин були використанні як для оцінки ефекту іонообмінного зміцнення, так і у подальшому – зміцнення шляхом травлення в кислотах. Результати наведені у таблиці 4.7.

Таблиця 5.1 – Випробування на згин відпаленого скла номіналом 3 мм

№ експерименту	Довжина пластини (L), см	Товщина пластини ( $\delta$ ), см	Ширина пластини (b), см	Площа поперечного перетину, $\text{см}^2$	Сила руйнування, Н	Міцність на згин, $\text{Н/см}^2$	Міцність на згин, МПа	$X_i$	$(x_i - a)^2$	НОРМРАСП( $X_i; a; \delta; L; OЖБ$ )	НОРМРАСП( $X_i; a; \delta; I; CТИНА$ )
1	5	0,26	1,93	0,5	220	12647	126,468	126,468	1609,669	0,00523	0,91894
2	5	0,26	2,1	0,55	250	13208	132,079	132,079	2091,447	0,00391	0,94448
3	5	0,26	2,1	0,55	120	6340	63,398	63,398	526,656	0,01010	0,21196
4	5	0,26	2,1	0,55	100	5283	52,832	52,832	1123,278	0,00703	0,12144
5	5	0,26	2,1	0,55	110	5811	58,115	58,115	797,055	0,00857	0,16262
6	5	0,26	2,1	0,55	140	7396	73,964	73,964	153,329	0,01267	0,33306
7	5	0,26	2,1	0,55	160	8453	84,531	84,531	3,299	0,01387	0,47477

8	5	0,26	2,1	0,55	210	11095	110,947	110,947		605,142	0,00963	0,80432	
9	5	0,26	2,1	0,55	105	5547	55,473	55,473		953,188	0,00779	0,14101	
10	5	0,26	2,1	0,55	200	10566	105,664	105,664		373,125	0,01108	0,74955	
								$\Sigma$	<b>863,4712</b>	$\Sigma$	<b>8236,187</b>		
								<b>a=<math>\Sigma/n</math></b>	<b>86,34712</b>	$\Sigma/n$	<b>823,619</b>		

На рис. 5.1 наведена гістограма значень меж м'цності на згин необробленого скла.

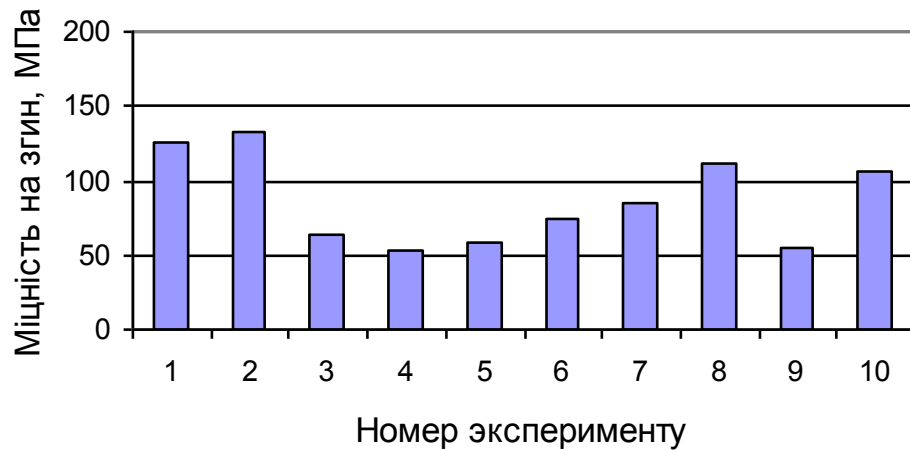


Рис. 5.1. Гістограма значень м'цності на згин необробленого скла

Як слідує з рисунка, спостерігається суттєвий розкид отриманих значень. Відзначається дуже погана відтворюваність результатів. Отримані значення варіюють в дуже широких межах: майже від 50 до 140 МПа.

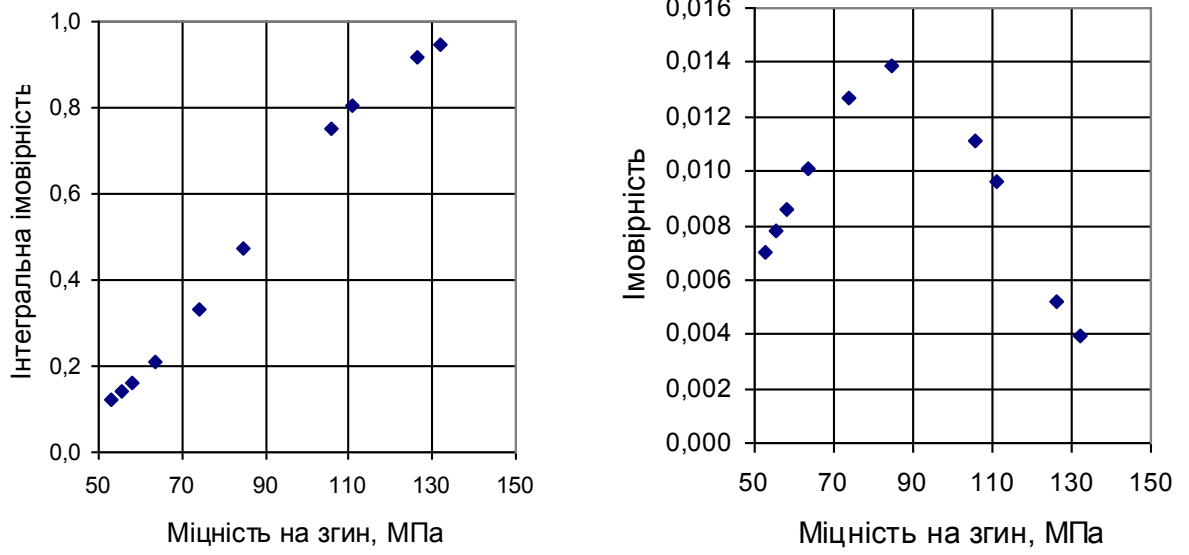


Рис. 5.2. Статистика значень міцності на згин необробленого скла

Статистичний аналіз за теорією Гауса наочно демонструє сказане. Найбільш вірогідне значення міцності на згин відповідає 85 МПа.

Інші десять зразків скла були оброблені в розплаві калієвої селітри. Температура розплаву  $360 \pm 20^\circ\text{C}$ . Термін витримки – 6 годин.

Оброблені зразки були досліджені на міцність на згин. Результати наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Випробування на згин іонообмінно зміцненого скла номіналом 3 мм

№ експерименту	Довжина пластини (L), см	Товщина пластини ( $\delta$ ), см	Ширина пластини (b), см	Площа поперечного перетину, $\text{cm}^2$	Сила руйнування, Н	Міцність на згин, $\text{H/cm}^2$	Міцність на згин, МПа	$X_i$	$(x_i - a)^2$	НОРМРАСП( $X_i; a; \delta; \text{ЛОЖБ}$ )	НОРМРАСП( $X_i; a; \delta; \text{ИСТИНА}$ )
1	5	0,26	2,1	0,55	160	8453	84,5	84,5	1010,330	0,00694	0,09382
2	5	0,26	2,02	0,53	290	15928	159,2	159,2	1845,858	0,00339	0,96254
3	5	0,26	2,03	0,53	180	9838	98,3	98,3	321,848	0,01254	0,22854
4	5	0,26	2,1	0,55	240	12680	126,7	126,7	109,825	0,01505	0,66801
5	5	0,26	1,9	0,49	180	10511	105,1	105,1	125,644	0,01485	0,32109
6	5	0,26	2,1	0,55	170	8981	89,8	89,8	702,383	0,00904	0,13597
7	5	0,26	2,1	0,55	260	13736	137,3	137,3	442,938	0,01130	0,80851
8	5	0,26	2,1	0,55	215	11359	113,5	113,5	7,443	0,01643	0,45498
9	5	0,26	2,1	0,55	190	10038	100,3	100,3	253,961	0,01330	0,25443
10	5	0,26	2,1	0,55	280	14793	147,9	147,9	999,347	0,00701	0,90497
								$\Sigma$	<b>1163,1</b>	$\Sigma$	<b>5819,576</b>
								$a = \Sigma/n$	<b>116,3</b>	$\Sigma/n$	<b>581,958</b>

На рис. 5.3 наведена гістограма значень меж міцності на згин іонообмінно зміцненого скла.

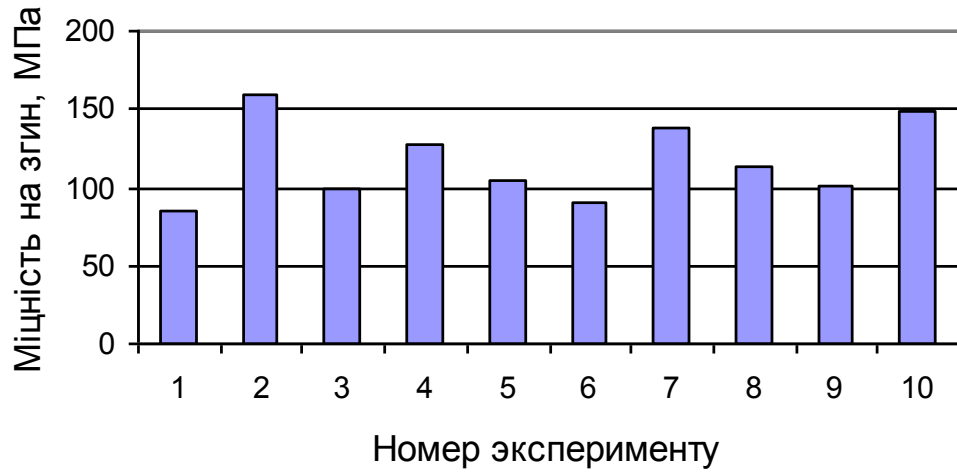


Рис. 5.3. Гістограма значень міцності на згин іонообмінно зміцненого скла

Міцність варіює в межах 85÷160 МПа. Можна констатувати кращу відтворюваність результатів.

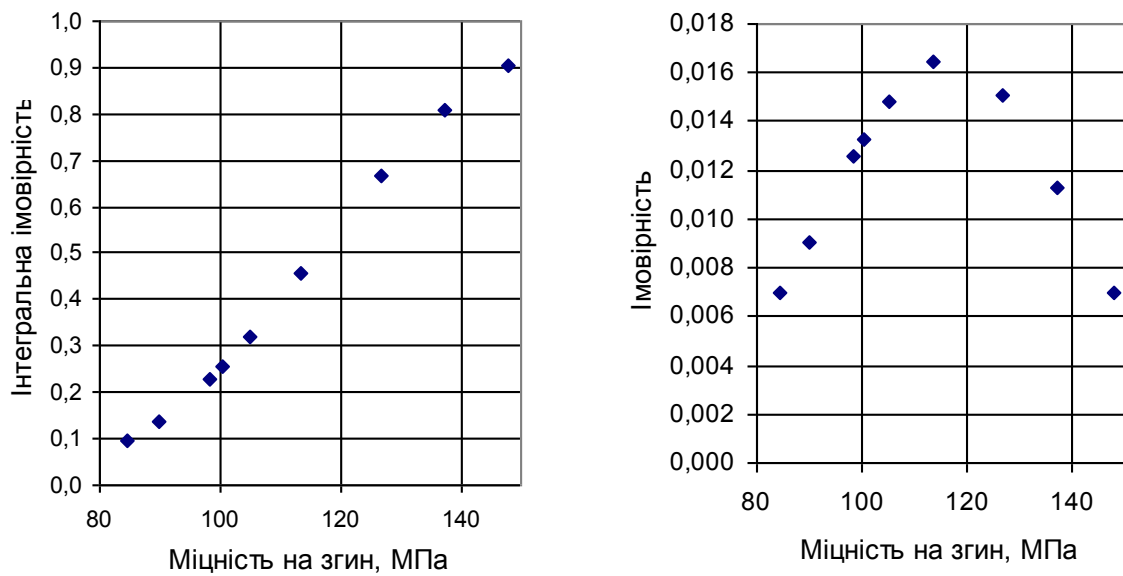


Рис. 5.4. Статистика значень міцності на згин іонообмінно зміцненого скла

Найбільш вірогідне значення припадає на 115 МПа.

## **5.2. Зміцнення скла методом травлення (видалення дефектного поверхневого шару).**

### **5.2.1 Теорія зміцнення скла методом травлення**

Хімічне зміцнення скла засноване на травленні поверхні скла в сумішах плавикової й сірчаної кислот з наступним захистом поверхні скла плівкою із кремнійорганічних речовин (або без такого захисту).

Листи скла обробляються в суміші 5,25 Н HF і 6 Н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температурі 25°C у впродовж декількох хвилин. З кожної поверхні стравлюється товщина в межах 10-100 мкм залежно від якості поверхні скла. Для прискорення процесу травлення й видалення з поверхні продуктів розчинення застосовується повітряне барботування травильної ванни або переміщення в ній скла.

Після кислотної обробки скло промивають у ванні з водою, висушують у сушильній камері й покривають кремнійорганічною плівкою, занурюючи його у ванну із кремнійорганічною емульсією, а потім піддають термічній обробці при температурі до 200°C.

Покриття кремнійорганічною плівкою переслідує дві мети: захистити травлену поверхню скла від ушкоджень і зробити скло гідрофобним (водовідштовхувальним).

Як при зміцненні скла методом нанесення кремнійорганічних плівок на поверхню нетравленого скла, так і в цьому випадку передбачається, що кремнійорганічні плівки утворять на поверхні кремнійорганічний полімер [SiO<sub>2</sub>], що «заліковує» наявні на поверхні дефекти й охороняє від ушкоджень. Методом травлення можна зміцнювати скло будь-якої товщини. Його також можна різати без втрати міцності. Міцність скла при вигині й ударі залежно від якості поверхні перед травленням і глибини модифікованого шару, збільшується у 3- 6 разів.

Така обробка скла при знятті шару товщиною до 100-200 мкм із наступним покриттям зразка захисною плівкою дозволяє одержати зразки скла з міцністю до 5000 МПа, тобто близькою до теоретичної.

Якість поверхонь скла після травлення на глибину до 300-400 мкм залишається задовільною. Помічено, що із часом у процесі служби травленого скла міцність його зменшується, що пов'язане з появою на поверхні дефектів, що утворилися від абразивного впливу на нього навколишнього середовища. Тонка плівка кремнійорганічних речовин може бути легко ушкоджена, а дефект, що утворився в результаті цього, на поверхні скла зменшує його міцність.

Тріщини можуть бути також усунуті, хоча й менш ефективно, шляхом механічного полірування. Якщо травлення затуплює вістря тріщини й зменшує її довжину, то полірування тільки скорочує її розміри.

Вогненне полірування усуває тріщини за рахунок в'язкого плинину в поверхневому шарі.

### **5.2.2 Експериментальна апробація зміцнення скла методом травлення**

Травлення скла в суміші плавикової та сірчаної кислот відбувалося протягом 5-ти хвилин. Результати випробування на згин наведені у таблиці 9.

Таблиця 5.3. – Випробування на згин зміцненого скла методом травлення

№ експерименту	Довжина пластини (L), см	Товщина пластини ( $\delta$ ), см	Ширина пластини (b), см	Площа поперечного перетину, $\text{cm}^2$	Сила руйнування, Н	Міцність на згин, $\text{N/cm}^2$	Міцність на згин, МПа	$X_i$	$(X_i - a)^2$	НОРМРАСП( $X_i; a; \delta; L; OЖБ$ )	НОРМРАСП( $X_i; a; \delta; ИСТИНА$ )
1	5	0,26	1,96	0,51	160	9057	90,5	90,5	4,228	0,03752	0,57817
2	5	0,26	1,91	0,5	140	8132	81,3	81,3	51,700	0,03016	0,24522
3	5	0,26	2,09	0,54	200	10617	106,1	106,1	311,756	0,00912	0,95481
4	5	0,26	1,95	0,51	140	7965	79,6	79,6	78,472	0,02667	0,19778
5	5	0,26	2,01	0,52	185	10212	102,1	102,1	185,032	0,01634	0,90398
6	5	0,26	2,1	0,55	190	10038	100,3	100,3	140,846	0,02002	0,87248
7	5	0,26	2,1	0,55	170	8981	89,8	89,8	1,694	0,03796	0,54967
8	5	0,26	2,1	0,55	145	7661	76,6	76,6	141,763	0,01993	0,12674
9	5	0,26	2,1	0,55	150	7925	79,2	79,2	85,837	0,02578	0,18712
10	5	0,26	2,1	0,55	150	7925	79,2	79,2	85,837	0,02578	0,18712
								$\Sigma$	<b>885,1</b>	$\Sigma$	<b>1087,167</b>
								$a = \Sigma/n$	<b>88,5</b>	$\Sigma/n$	<b>108,717</b>

У цьому випадку можна констатувати найкращу відтворюваність результатів. Значення міцності на згин не виходить за межі  $\sim 70 \div 105$  МПа (рис. 5.5).

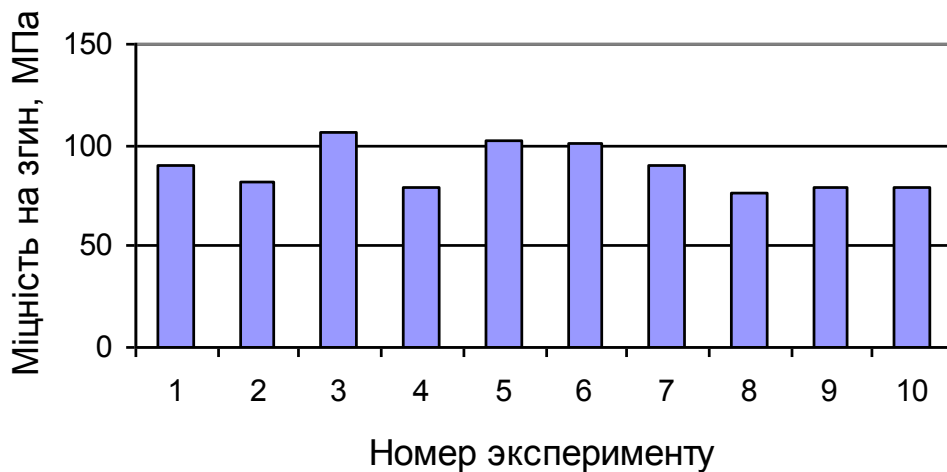


Рис. 5.5. Гістограма значень міцності на згин хімічно травленого скла



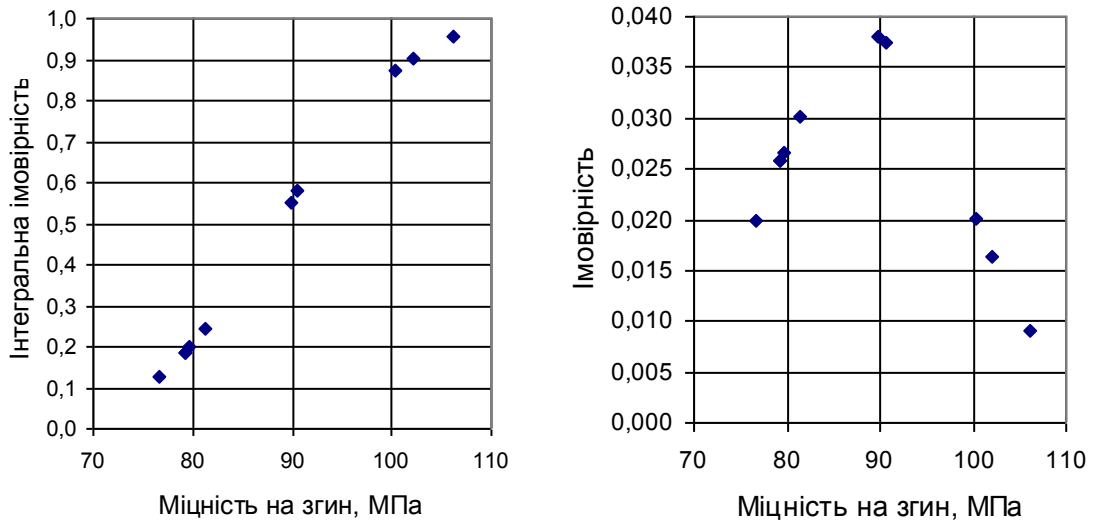


Рис. 5.6. Статистика значень міцності на згин хімічно травленого скла

Найбільш вірогідне значення – 90 МПа (рис. 5.6)

Для більшої наочності результатів на одній діаграмі в єдиній системі координат по шкалі міцності наведені усі три випадки (рис. 5.7-5.8)

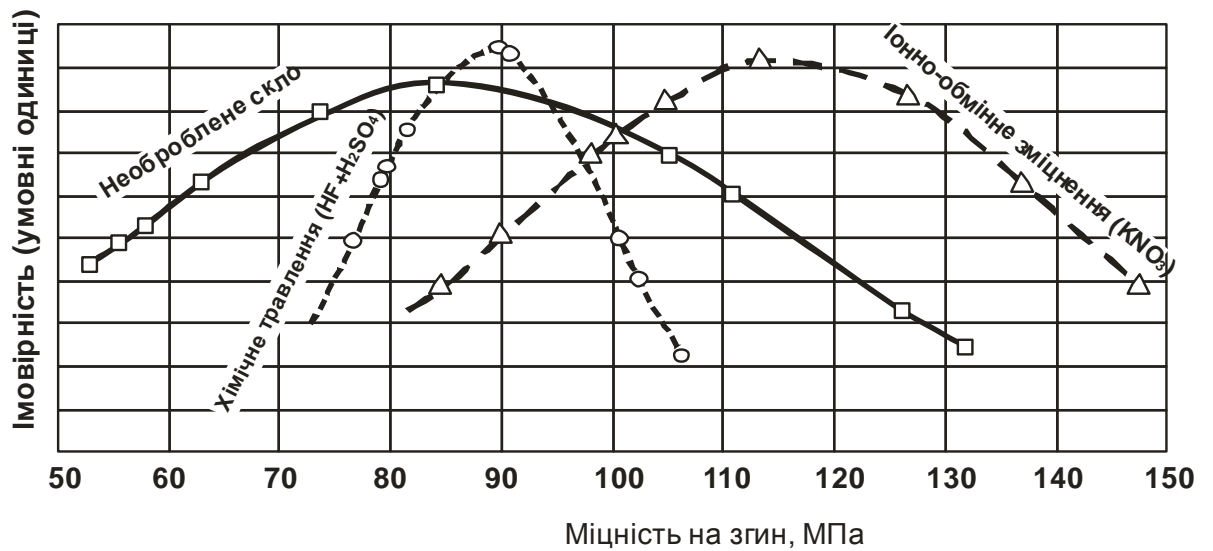


Рис. 5.7. Порівняльна статистика ефективності хімічного зміцнення скла

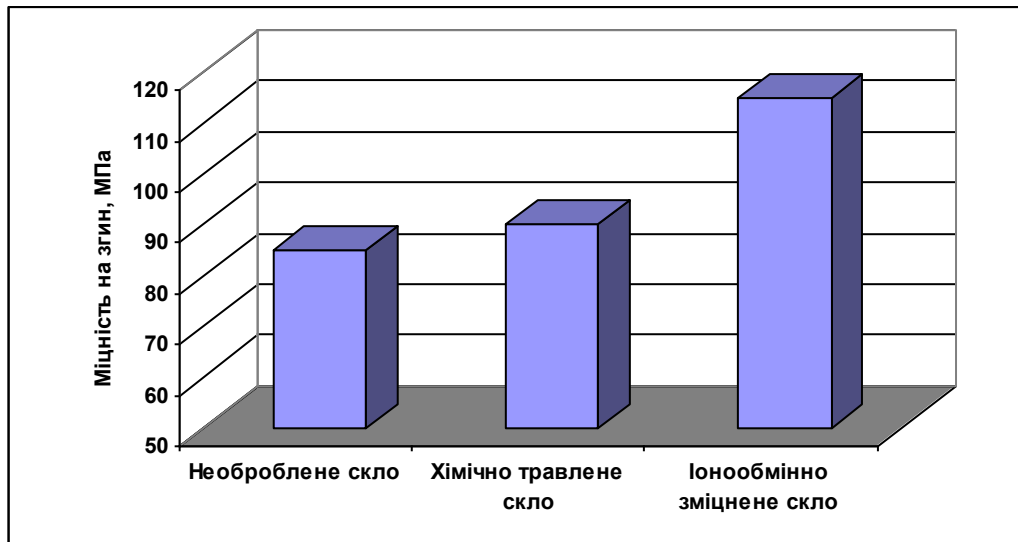


Рис. 5.8. Гістограма ефективності зміцнення

### 5.3. Мікротвердість скла

Мікротвердість досліджувалася як для початкового (необробленого) скла, так і для зразків, що були зміцнені всіма розглянутими в роботі методами.

Кожний зразок скла був підданий уколам з навантаженням на алмазну пірамідку відповідно у 50, 100 та 150 г. Відповідно у кожному разі було отримано по три відбитка. У подальшому при обробці результатів використовувалися середні значення як у межах одного навантаження, так і для трьох навантажень.

Результати оброблювалися за допомогою комп'ютерної програми.

Результати вимірів, проміжні та кінцеві результати наведені в табл.

5.4.

Таблиця 5.4– Результати виміру мікротвердості

№ скла	Навантаження, г	Діагональ, одиниці лімбу	F, Н	Діагональ, d мкм	Діагональ d, м	$d^2, м^2$	H, Мпа	H, Мпа (середнє для навантаження)		H, Мпа (середнє для скла)
Початкове скло	50	38	0,49	12,54	1,25E-05	1,57E-10	5777	6341	50	6642
	50	35	0,49	11,55	1,16E-05	1,33E-10	6810			
	50	36	0,49	11,88	1,19E-05	1,41E-10	6437			
	100	48	0,98	15,84	1,58E-05	2,51E-10	7241	6777	100	
	100	50	0,98	16,5	1,65E-05	2,72E-10	6674			
	100	51	0,98	16,83	1,68E-05	2,83E-10	6415			
	150	59	1,47	19,47	1,95E-05	3,79E-10	7189	6809	150	
	150	62	1,47	20,46	2,05E-05	4,19E-10	6511			
	150	61	1,47	20,13	2,01E-05	4,05E-10	6726			
Травлене скло	50	34	0,49	11,22	1,12E-05	1,26E-10	7216	7229	50	7375
	50	33	0,49	10,89	1,09E-05	1,19E-10	7660			
	50	35	0,49	11,55	1,16E-05	1,33E-10	6810			
	100	46	0,98	15,18	1,52E-05	2,30E-10	7885	7358	100	
	100	49	0,98	16,17	1,62E-05	2,61E-10	6949			
	100	48	0,98	15,84	1,58E-05	2,51E-10	7241			
	150	56	1,47	18,48	1,85E-05	3,42E-10	7980	7536	150	
	150	58	1,47	19,14	1,91E-05	3,66E-10	7439			
	150	59	1,47	19,47	1,95E-05	3,79E-10	7189			
Іонообмінно зміцнене скло	50	32	0,49	10,56	1,06E-05	1,12E-10	8147	8015	50	8035
	50	34	0,49	11,22	1,12E-05	1,26E-10	7216			
	50	31	0,49	10,23	1,02E-05	1,05E-10	8681			
	100	46	0,98	15,18	1,52E-05	2,30E-10	7885	8003	100	
	100	45	0,98	14,85	1,49E-05	2,21E-10	8239			
	100	46	0,98	15,18	1,52E-05	2,30E-10	7885			
	150	56	1,47	18,48	1,85E-05	3,42E-10	7980	8089	150	
	150	54	1,47	17,82	1,78E-05	3,18E-10	8582			
	150	57	1,47	18,81	1,88E-05	3,54E-10	7703			

На рис. 5.9 наведена гістограма значень мікротвердості початкового необробленого скла. Спостерігається добра відтворюваність результатів для різних значень навантаження на індентор. Середнє значення приблизно дорівнює 6642 МПа.

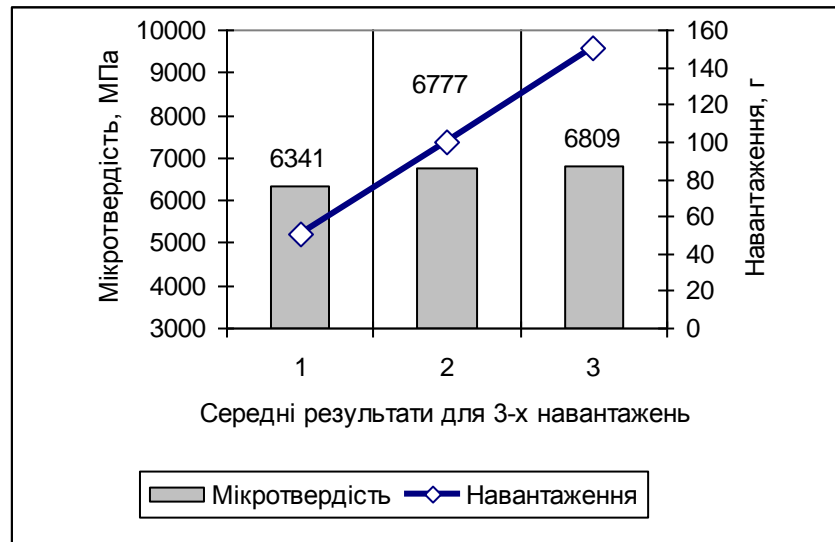


Рис. 5.9. Мікротвердість початкового необробленого скла

На рис. 5.10 наведена гістограма значень мікротвердості травленого скла. Спостерігається добра відтворюваність результатів для різних значень навантаження на індентор. Середнє значення приблизно дорівнює 7375 МПа.

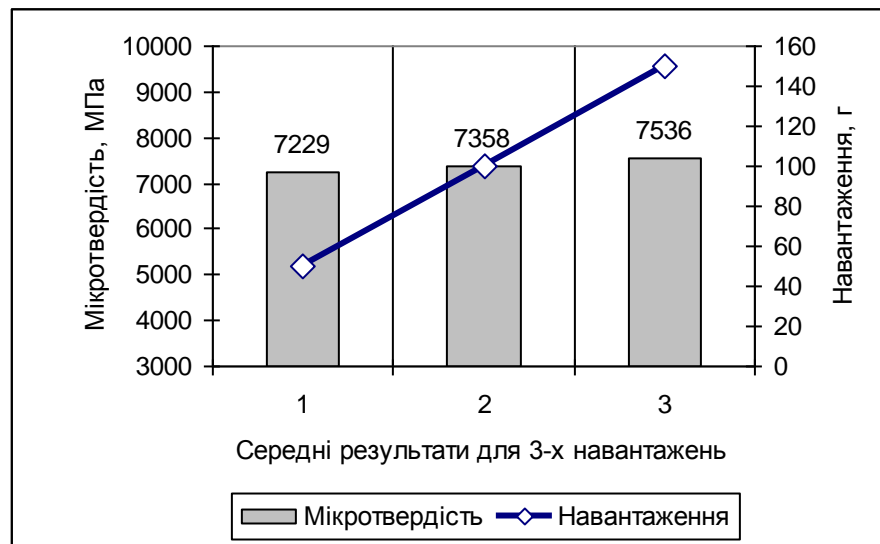


Рис. Рис. 5.10. Мікротвердість травленого скла

На рис. 5.11 наведена гістограма значень мікротвердості іонообмінно зміцненого скла. Середнє значення приблизно дорівнює 8035 МПа.

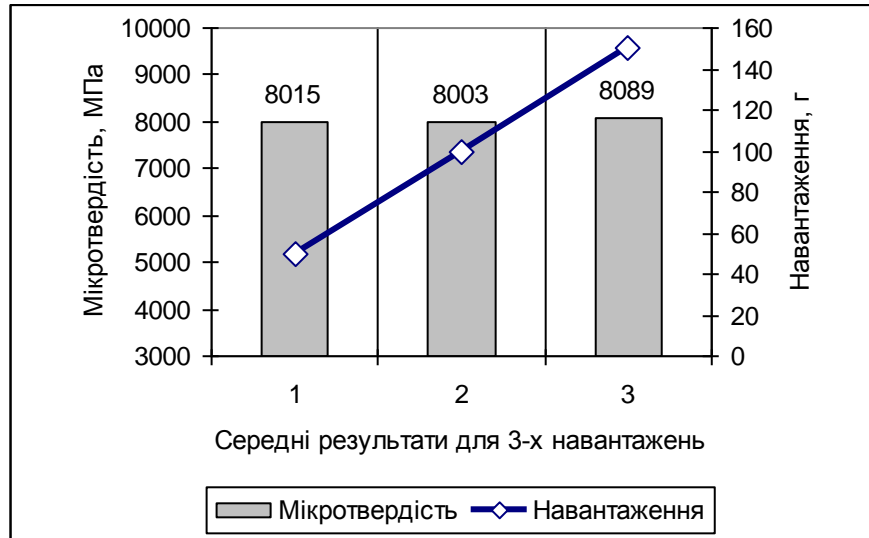


Рис. 5.11. Мікротвердість іонообмінно зміцненого скла

На рис. 5.12 наведена підсумкова гістограма значень мікротвердості скла. Зміцненого тим чи іншим способом у порівнянні з первинним необробленим склом. Як витікає з діаграми, різні методи зміцнення так чи інакше збільшують мікротвердість. Найбільш ефективний вплив завдає іонно-обмінне зміцнення.

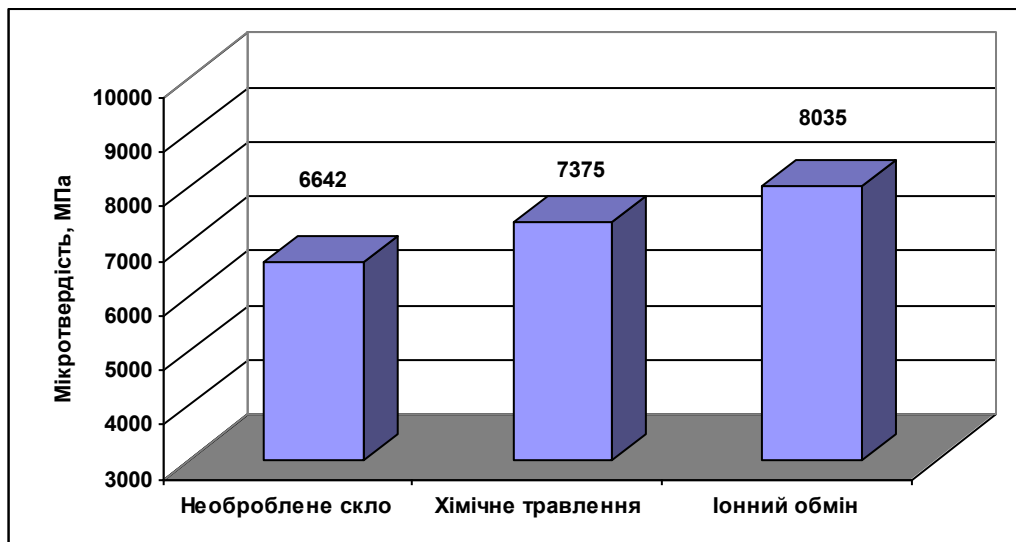


Рис. 5.12. Порівняльна характеристика ефективності зміцнення скла

## **6. СТАРТАП ПРОЕКТУ**

### **6.1. Маркетинговий аналіз стартап-проекту**

Прозора броня (або бронескло) — броня, одержувана з'єднанням шарів силікатного скла (загартованим, відпаленим, зміцненим хімічним травленням) із шарами поліуретанів, метилметакрилатів і полікарбонатів. Призначенням прозорої броні є захист людей, озброєння й військової техніки від впливу вражаючих засобів - куль і осколків боєприпасів.

Потреба в склоброні різко зросла на початку 1990-х рр., коли виникла необхідність застосування інкасаторських бронеавтомобілів, а також пунктів обміни валюти.

Технологія виготовлення таких виробів була досить простою, тому що вимагала для організації виробництва тільки стіл для різання скла й рамп Уф-опромінення, що прискорює процес полімеризації. При використанні виробів на основі полімерної склейки споживач найчастіше не був вимогливий до якості броні. Його влаштовувало те, що така скло-броня була дешевою, мала малі строки виготовлення, хоча була досить важкою й мала захист по суті не вище 2-го класу при допущенні вторинних осколків

Якщо розглядати таку броню з погляду ресурсу експлуатації, то використання її припустиме для застосування перегородок у банках або пунктах обміну валюти, де умови експлуатації є комфортні - тільки температура + 20-22°C і малий діапазон її коливання, та й вимоги по товщині й вазі не лімітовані. При експлуатації таких стекол в автомобілях можуть виникнути серйозні наслідки, оскільки термофізичні цикли, волога, ударні навантаження й вібрація приводять до того, що через 6-7 місяців у цих виробках з'являються відлипи, які значно впливають на захисні параметри, не кажучи вже про погіршення оптичних властивостей і естетичного сприйняття.

## 6.2 Ідея проекту

### Розробки в області бронестекол

У розробках і виробництві бронестекол плівковою склейкою одержали розвитку два напрямки. При одному з них, що розвивається за рубежом, для складання композиції в основному використовуються сирі стекла й полікарбонат на тильній поверхні склоблока, що добре гасить ударну хвилю й не дає вторинних осколків. Ціна виробів склоброні "скло-полікарбонат" приблизно в 2-3 рази вище, ніж ціна виробів на полімерній склейці. Основний недолік такої броні - мала абразивна стійкість полікарбонату й велика вага.

Іншому напрямку створення й виробництва бронестекол відповідає композиція "скло-скло", що складається зі стекел різної міцності без використання органічного скла на тильній поверхні. Вона вимагає у виробництві використання різних технологій зміцнення стекел, особливо тильного скла композиції.

Застосування нових технологій зміцнення стекел, природно, позначається на ціні виробів, що буде трохи вище для того самого класу захисту по відношенні до композиції "скло-полікарбонат". Захисний механізм такої композиції заснований на поглинанні частини енергії проникнення кулі за рахунок енергії, витраченої на руйнування високоміцних стекел, що перевищують міцність сирого скла в 10-100 разів при збереженні цілісності кожного шару скла від впливу відбитої хвилі й швидкісного тиску кулі. У композиції, де поглинаючий шар ударної хвилі на тилу бронескла відсутній, чітко видно, що при підході кулі до кожного наступного шару скла воно вже має руйнування з тильної сторони. Таким чином, куля практично безперешкодно "прошиває" склоблок. Тому особлива увага була приділена розробці умов, при яких ударна хвиля поглинається за рахунок пружних коливань стекел без їхніх руйнувань.

В остаточному підсумку були досягнуті позитивні результати випробувань навіть без використання в якості поглинаючу ударну хвилю полікарбонату. Склоброня "скло - скло" за рахунок оптимізації кількості шарів високоміцних стекол і застосування плівок, що склеюють, різної твердості дозволили створити досить тонкі композиції, що задовольняють всім вимогам ДЕРЖСТАНДАРТУ.

#### Останні тенденції в заскленні бронеавтомобілів

В останні 2-3 роки зросла потреба у виробництві бронеавтомобілів VIP-класу. Додаткові складності при їх заскленні створили вимоги до конструкції стекол - всі стекла повинні бути гнучими з різними вирізами й полірованими торцями. Якщо такий вид засклення, отриманий за допомогою серійної технології, не становить великих проблем для лобових стекол великих розмірів, які виготовляються за технологією вільного молірування (формування), то формування виробів малих розмірів і малої кривизни не тільки досить важко, але й досить трудомістко. У чому ж складність? По-перше, вільне молірування товстого пакета стекол малої кривизни вимагає або вигину його методом пресування, або за рахунок перегріву скла на формі по порівнянням зі звичайним режимом на 50°C и більше. При підвищенні температури молірування виникають складності з тим, що стекла починають злипатися, а це чревате появою сколів й погіршенням оптичних параметрів. Необхідно відзначити, що при моліруванні необхідно зберігати еквідистантність стекол відносно один одного, тому що будь-яка невідповідність у допусках на величину нееквідистантності приводить до появи при пресуванні виробів технологічних напруг і відліпів. Звичайно, найбільш прогресивним методом одержання гнучих стекол малої кривизни залишається пресування. Але й воно не позбавлене недоліків, оскільки дефекти в геометрії підкладинці й



пуансона, а також їхня шорсткість впливають на оптичні властивості склоблоку. Тому робота з удосконалювання технологічних процесів формоутворення триває. За рубежем останнім часом у прозору броню, як і у звичайне застосування автомобілів, стали встановлювати системи електрообігріву, автоматичного керування роботою "двірників", СВЧ-захист, відображення інформації на лобове скло й ін. Удосконалювання експлуатаційних характеристик бронестекол тільки почало розвиватися.

Дані системи є поки продуктами штучного виробництва, тому що їхнє використання різко збільшує вартість застосування автомобіля й ускладнюють загальну технологію його виробництва.

Раніше по сталій практиці оцінка склоброні будь-якого класу визначалася вартістю  $1\text{ м}^2$ . Тепер же, з огляду на ускладнення форми й розмірів виробів, а також спеціальні вимоги до них (коли мають місце зміни конфігурації кромки скла, її полірування), природно, ціна повинна визначатися конкретно для кожного виробу виходячи з реальної трудомісткості. На ціну виробу повинен, звичайно, впливати й склад композиції. Сьогодні прозора броня стала досить необхідним, хоча й дорогим елементом автомобіля, що визначає безпеку пасажирів.

Сучасне броньоване скло досягає своїх захисних властивостей за рахунок застосування в ньому композиції з багатьох шарів скла, внутрішнього заливання й захисних плівок.

#### Вимоги до прозорої броні

Вимога оптичної прозорості й прагнення забезпечити підвищений опір проникненню високошвидкісного ударника обумовлюють використання при виготовленні прозорої броні зміцненого силікатного скла або інших надтвердих прозорих матеріалів (наприклад, сапфіра, що мають підвищену міцність).

При цьому зменшення схильності до крихкого руйнування таких матеріалів досягається, почасти, конструктивним шляхом - складанням склоблоку з ряду шарів матеріалу, що з'єднуються в моноліт прозорою полімерною плівкою, що клеїть

Прозора броня повинна мати дві обов'язкові якості:

При пробитті вражаючим засобом давати мінімум вторинних осколків;

При взаємодії із цими засобами забезпечувати збереження прозорості на максимально можливій площі.

Броньоване скло являє собою багатошарове скло, шари якого склеєні між собою полімерними плівками або заливаються спеціальним фотоотверджуємим полімером. Товщина броньованого скла (від 10 до 80 мм і більше) обумовлюється ступенем захисту.

При цьому, незважаючи на товщину броньованого скла, воно залишається прозорим і практично схожим на звичайне. Кулестійке скло може бути встановлене в складі склопакету для додання вікну гарних шумоізолюючих і термоізолюючих властивостей.

На жаль, відносно мала вартість бронестекол на основі полімерів негативно позначилася на розвитку виробництв і розробок нових композицій, а також на ціні бронестекол, склеєних полімерними плівками. Разові замовлення ставали нерентабельними. Розгорнулася серйозна конкуренція за обмежений ринок замовлень бронезасклення для автомобілів, в основному для інкасаторських машин. Деякі виробники встановили практично демпінгові ціни, що привело до закриття ряду виробництв. Проте було ясно, що перший ажіотаж по виробництву бронеостеклення пройде й основною продукцією для засклення бронеавтомобілів будуть виробу на основі плівкової склейки, причому виробники будуть випускати строго сертифіковані вироби.

Виходячи з вищесказаного сформульована сполука перспективної склоброні:

- першим шаром повинен бути надтвердий матеріал (лейкосапфір або ін.), що покликаний зламати або розплющити кулю;

- як середній шар доцільно використовувати високоміцні стекла. Призначенням середнього шару залишається затримка зламаної або розплющеної кулі.

- тильний шар повинен бути з органічного матеріалу з високим подовженням (полікарбонат або ін.). Призначення тильного шару - гасіння ударної хвилі й затримка вторинних осколків.

Завдання броньованого скла складається не в тім, щоб зберегти свою цілісність при влученні в нього кулі атакуючого, а в тім, щоб не пропустити цю кулю усередину приміщення, що захищається. Куля, потрапляючи в скло, розбиває його шари. Тріщини в склі розходяться від точки влучення кулі як від епіцентру. Після контакту зі склом куля починає втрачати свою енергію у взаємодії із шарами цього скла. Якщо багат шарове скло має достатню товщину, щоб погасити кінетичну енергію кулі, то, зрештою, куля зупиниться й відскочить від скла.

Між шарами скла при виробництві заливають грузлу речовину, що втримує шари в єдиний склоблок, наприклад, поліметилметакрилат. Тому розбиті після влучення кулі шари скла не розсипаються, а зберігають свою форму. Атакуючий може стріляти в те саме скло багато разів, так і не зруйнувавши його конструкцію й не пробивши наскрізного отвору.

### 6.3. Опис ідеї проекту (товару, послуги, технології)

Таблиця 6.1. Зміст ідеї, напрямки застосування, вигоди

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
<p>Скло має відносно невелику механічну міцність. Методом іонообмінного зміцнення можна підвищити цей показник в декілька разів. Багатошарові вироби зі зміцненого листового скла з полімерними прокладками між ними можуть стати бронесклом</p>	<p>Захист людей, озброєння й військової техніки від впливу вражаючих засобів - куль і осколків боєприпасів.</p>	<p>При пробитті вражаючим засобом давати мінімум вторинних осколків; При взаємодії із цими засобами забезпечувати збереження прозорості на максимально можливій площі</p>
	<p>Засклення перегородок у банках або пунктах обміну валюти</p>	<p>При актах вандалізму гарантування неможливості проникнення на об'єкт</p>
	<p>Засклення автомобілів, з додатковими функціями: системи електрообігріву, автоматичного керування роботою "двірників", СВЧ-захист, відображення інформації на лобове скло й ін.</p>	<p>Прозора броня стала досить необхідним, хоча й дорогим елементом автомобіля, що визначає безпеку пасажирів</p>

Таблиця 6.2. Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко- економічні характери- стики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкуренців			W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	Конку- рент 1	Конку- рент 2			
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Як матеріал, що скріплює листи скла, використовується готова полівінілбутиральна плівка, що оплавляється, забезпечуючи гарну адгезію до скла	Пакет, після його складання, поміщають в автоклав. При підвищеній температурі й тиску пакет стає монолітом	«Вектор Гласс» (Україна, Київ)	TOB GLASS TEAM	Відносно складне упакування.	Налагоджене виробництво.	Хімічна стійкість, довговічність.
2	Заливна технологія. Здійснюється шляхом попереднього заливання між шарами скла спеціальної речовини,	Речовина твердіє під впливом ультрафіолетових променів	«Вектор Гласс» (Україна, Київ)	TOB GLASS TEAM	Недовговічність виробів	Налагоджене виробництво.	Висока прозорість

Таблиця 6.3. Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1	Зміцнення скла методом іонного обміну	Витримка зразків скла в розплаві нітрату калію	Технологію треба доробити	Технологія доступна авторам проекту
2	Зміцнення скла методом хімічного травлення	Витримка зразків скла в розчині плавикової і сірчаної кислоти	Технологію треба доробити	Технологія доступна авторам проекту

Таблиця 6.4. Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
Кількість головних гравців, од	4÷5
Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	Не визначено
Динаміка ринку (якісна оцінка)	Стагнує
Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Не існує
Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	ДСТУ Р 51136—2008 «Стекла захисні багатошарові».
Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	Конфіденційна інформація

Таблиця 6.5. Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
Військові дії Криміногенна ситуація в Україні	Міноборонпром. Банки. Автомобільна промисловість	Використання при виготовленні прозорої броні інших надтвердих прозорих матеріалів, наприклад, сапфіра, що мають підвищену міцність. Складання склоблоку з ряду шарів матеріалу, що з'єднуються в моноліт прозорою полімерною плівкою.	Завдання броньованого скла складається не в тім, щоб зберегти свою цілісність при влученні в нього кулі атакуючого, а в тім, щоб не пропустити цю кулю усередину приміщення, що захищається

Таблиця 6.6. Фактори загроз

Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
Вартість продукції	Позапланове підвищення акцизу	Скорочення обсягу виробництва, а продукція подорожчає

Таблиця 6.7. Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Використання вітчизняних стекол на відміну від імпортних	В Україні є потужності, спроможні поставляти скляні заготовки для даного виробництва	Вірогідно позитивна
2	Покращення оптичних характеристик	Можливе використання результатів даного проекту	Позитивна

#### 6.4. Висновки по стартап-проекту

В результаті проведеного аналізу можна зазначити наступне:

- можливість ринкової комерціалізації проекту існує (є наявний попит, динаміка ринку, рентабельність роботи на ринку);
- є перспективи впровадження з огляду на потенційні групи клієнтів, бар'єри входження, стан конкуренції, конкурентоспроможність проекту;
- яку альтернативу (варіант) існуючому виробництву антивандального і броньованого скла для впровадження доцільно обрати для ринкової реалізації проекту використання іонообмінно зміцненого скла;
- доцільна подальша імплементація проекту.



## ВИСНОВКИ

Досліджені показники міцності флоат-стекло відомих світових виробників. Серед них скла, які не були піддані подальшій модифікації, і такі, що були модифіковані піролітичним методом оксидами  $\text{SnO}_2$  і  $\text{TiO}_2$ .

Виявилося, що вихідне немодифіковане скло відзначається суттєвою асиметрією показників міцності: на згин і мікротвердості. Візуально ідентифікувати причетність сторін неможливо. Для цього в роботі був сконструйований детектор на основі світлодіода, що випромінює в УФ-діапазоні з довжиною хвилі 360 нм. Сторона, що контактувала з розплавленим оловом дає у віддзеркаленому світлі слабке розсіювання світла. Виявилося, що сторона, яка контактувала з газовим простором має значно більшу міцність, ніж сторона, що була орієнтована до розплаву олова. Виявилося, що подальший розкрій скла (порізка, фацетування), якщо він робиться з так званої “газової” сторони, суттєво зменшує її міцність на згин, і показники міцності стають приблизно однаковими. Їх значення залишаються цілком прийнятними для звичайного застосування, тому в такому разі їх ідентифікація не здійснюється.

Зовсім інший випадок має місце, якщо йдеться про піролітичне модифікування флоат-скла на поточній лінії оксидами  $\text{SnO}_2$  і  $\text{TiO}_2$ . Воно, зрозуміло, робиться з “газової” сторони. Таке модифікування, відповідно до свого основного призначення, має надавати стеклам поверхневу електропровідність і самоочисні властивості. В роботі були небезпідставні сподівання, що таке модифікування спричинить підвищення міцності. Оскільки в роботі у подальшому планувалося наносити такі покриття певними хімічними методами, наприклад за золь-гель технологією, була розроблена і апробована методика оцінки ефективності таких покриттів. Їх досконалість мала оцінюватися за основними їх функціями:

електропровідність і фото-каталітична активність. Були розроблені і апробовані відповідні методики.

Але іспити на міцність таких промислових модифікованих стекол неочікувано показали погіршення цих показників.

Тому подальші дослідження можливих методів зміцнення були спрямовані на хімічні методи. В якості дослідних зразків були використані пластини віконного скла, вироблені методом вертикального витягування. В цьому разі обидві сторони зразків скла при формуванні перебувають в однакових умовах. Асиметрії вихідних показників міцності очікувати немає жодних підстав.

Хімічне модифікування здійснювалося двома методами.

Перший – це травлення скла в розчині двох кислот: сірчаної і плавикової.

Другий - це іонообмінне зміцнення скла шляхом його витримки в розплаві нітрату калію при температурі нижче температури відпалу.

Іспити на міцність показали ефективність другого методу. Він може бути запропонований для подальшого удосконалення

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1.     Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts.  
Amer. Ceram. Soc., Inc., Columbus, Ohio. 1962.
2.     Stookey S.D., Maurer R.D.//Progress in Ceramic Science. Pergamon  
Press. Oxford. 1961. Vol. 2. P.78-101.
3.     Karstetter B.R., Voss R.O.//J. Amer. Ceram. Soc. 1967. Vol. 50, №3.  
P.133-137.
4.     Duke D.A., MacDowell J.F., Karstetter B.R.//J. Amer. Ceram. Soc.  
1967. Vol. 50, №2. P.67-74.
5.     Дубовик В.Н., Райхель А.М.//Химия и технология стекла и  
ситаллов. М: 1983. С.70-75.
6.     Денисенко О.Н.//Стекло. Труды ГИС. 1969. №1. С.59-65.
7.     Garfinkel H.M.//J. Non-Cryst. Solids. 1986. Vol. 80, №1-3. P.69-82.
8.     Каранетян Г.О., Лунтер С.Г.//Оптико-механ. пр-сть. 1966. №5.  
С.22-24.
9.     Weyl W.A.//J. Can. Ceram. Soc. 1970. Vol. 39. P.51-58.
10.    Chakrovortuy D., Roy D.//J. Mater. Sci. 1985. Vol. 4, №8. P.1014-  
1016.
11.    Глебов Л.Б., Настай Е.Г., Никоноров Н.В., Таганова  
В.А.//Оптико-механ. пр-сть. 1990. №11. С.51-54.
12.    Шейнин В.В., Павлушкин Н.М., Артамонова М.В.//Труды Моск.  
хим.-технол. ин-та им Д.И.Менделеева. 1977. №98. С.114-117.
13.    Абрамович А.А., Лившиц В.Я., Теннисон Д.Г.//А.с. 1063480.  
СССР. МКИ В06 В 3/04. 1983.
14.    Лившиц В.Я., Щавелев О.С., Гольденфанг Б.Г., Нахапетян  
Р.А.//А.с. 1414810. СССР. МКИ СОЗ С 3/11. 1988.

15. *Глебов Л.Б., Докучаев В.Г., Петровский Г.Т.*//Физика и химия стекла. 1988. Том 14, №5. С.706-715.
16. *Каранетян Г.О., Лившиц В.Я., Петровский Г.Т.*//Физика и химия стекла. 1979. Том 5, №1. С.3-25.
17. *Лившиц В.Я., Фадеева И.И.*//Физика и химия стекла. 1986. Том 12, №3. С.338-344.
18. *Лившиц В.Я., Теннисон Д.Г., Каранетян Г.О.*//Физика и химия стекла. 1982. Том 8, №4. С.422-428.
19. *Лившиц В.Я., Каранетян Г.О., Теннисон Д.Г., Петровский Г.Т.*//Физика и химия стекла. 1983. Том 9, №3. С.307-311.
20. *Петровский Г.Т.*//Труды 15 международного конгресса по стеклу. Том 2а. Л.:Наука. 1989. С.148-177.
21. *Глебов Л.Б., Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т., Щавелев О.С.*//Докл. АН СССР. 1988. Том 298, №2, С.418-421.
22. *Бутусов М.М., Галкин С.Л., Оробинский С.П., Пал Б.П.* Волоконная оптика и приборостроение. Л.:Машиностроение. 1987. 328 с.
23. *Moiseev V.V.*//J. Non. Cryst. Solid. 1980. Vol. 42, №1-3. P.589-600.
24. *Моисеев В.В., Пермьякова Т.В., Плотникова М.Н.*//Стеклообразное состояние. Л.:Наука. 1971. С.314-317.
25. *Матерова Е.А., Моисеев В.В., Шмитт-Фогелевич С.П.*//Ж. Физическая химия. 1959. Том 23, №4. С.155-159.
26. *Бартенев Г.М.* Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М.:Стройиздат. 1974. 239 с.
27. *Демшиев Г.К.*//Стекло. Труды ГИС. 1973. № 2. С. 5-27.
28. *Пух В.П.* Прочность и разрушение стекла. Л.:Наука. 1973. 155 с.
29. *Черепанов Г.П.* Механика хрупкого разрушения. М.:Наука. 1974. 640 с.

30. *Филлипс К.Дж.*//Разрушение. Под ред. *Г.Либовица*. Том 1, часть 1. М.:Мир. 1976. С.19-58.
31. *Бартнев Г.М.* Механические свойства и тепловая обработка стекла. М.:Стройиздат. 1960. 166 с.
32. *Бах Х., Баукке Ф.Г.К., Брюкнер Р.* Виды брака в производстве стекла. М.:Стройиздат. 1986. 648 с.
33. *Брок Д.* Основы механики разрушения. М.:Высшая школа. 1980. 368 с.
34. *Бобкова Н.М., Трунец И.А.*//Стекло и керамика. 1967. №8. С.13-16.
35. *Корнелиссен И., Зийлстра А.*//Прочность стекла. М.:Мир. 1969. С.123-134.
36. *Хиллинг У.Б.*//Прочность стекла. М.:Мир. 1969. С.68-120.
37. *Сильвестрович С.И.*//Стекольная промышленность. Серия 9, выпуск 4. 1987. 70 с.
38. *Эрнсбергер Ф.М.*//Прочность стекла. М.:Мир. 1969. С.33-67.
39. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.:Наука. 1974. 560 с.
40. *Эванс А.Г., Лэнгдон Т.Г.* Конструкционная керамика. М.:Металлургия. 1980. 256 с.
41. *Carson S.w., Varner J.R., Lacourse W.C.*//Adv. Fusion Glass: Proc. 1st Int. Conf., Alfred, N.Y., June 14-17, 1988. Westervill (Ohino). 1988. P.1-16.
42. *Журков С.Н., Петров В.А.*//Докл. АН СССР. 1978. Том 239, №6. С.1316-1319.
43. *Партон В.З.* Механика разрушения: от теории к практике. М.:Наука. 1990. 239 с.
44. *Schnapp J., Winde H., Blobel H., Glatzel M.*//Silikáty. 1984. Bd. 28, №3. P.209-222.

45. *Бартнев Г.М.* Строение и механические свойства неорганических стекол. М.:Стройиздат. 1966. 216 с.
46. *Doretus R.H.*//J. Mater. Sci. 1980. Vol. 15, №12. P.2959-2964.
47. *Фрейденталь А.М.*//Разрушение. Под ред. *Г.Либовица*. Том 2. М.:Мир. 1975. С.616-645.
48. *Степанов М.Н.* Статистические методы обработки результатов механических испытаний. Справочник. М.: Машиностроение. 1985. 231 с.
49. *Волков С.Д.* Статистическая теория прочности. М.:Машгиз. 1960. 340 с.
50. *Абрамян Э.А.*//Физико-химические исследования структуры и свойств стекол и стеклокристаллических материалов. М.: С. 45-53.
51. *Бреховских С.М., Кулаков В.М.*//Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол. М.:ВНИИЭСМ. 1972. С.36-43.
52. *Шелюбский В.И.*//Повышение эксплуатационной надежности и технологические процессы упрочнения изделий из стекла. М. 1979. С. 25-26.
53. *Писаренко Г.С., Амелянович К.К., Козуб Ю.И., Охрименко Г.М., Родичев Ю.М., Солуянов В.Г.* Конструкционная прочность стекол и ситаллов. Киев:Наукова думка. 1979. 283 с.
54. *Morrel R.*//Mater.: Proc. Mater. Selec. and Des. London. 1985. P.223-229.
55. *Бардин А.Н.* Технология оптического стекла. М.:Высшая школа. 1963. 519 с.
56. *Иванов А.В.* Прочность оптических материалов. Л.:Машиностроение. 1989. 144 с.
57. *Ходаков Г.С., Кудрявцева Н.Л.* Физико-химические процессы полирования оптического стекла. М.:Машиностроение. 1985. 220 с.
58. *Kaller A.*//Silikattechn. 1980. Bd. 31, №7. S.208-214.

59. *Гоэрк Г.* Производство тянутого листового стекла. М.:Стройиздат. 1972. 303с.
60. *Казаков В.Д., Рыбакова Л.Ф., Минаков В.А.*//Стекло и керамика. 1970. №8. С.8-12.
61. *Pilkington L.A.B.*//Proc Roy. Soc. 1969. Vol. A314. P.1-25.
62. *Бондарев К.Т.* Листовое промышленное стекло. М.:Стройиздат. 1978. 220 с.
63. *Витман Ф.Ф., Берштейн В.А., Пух В.П.*//Прочность стекла. М.:Мир. 1969. С.7-30.
64. *Pavelchek E.K., Doremus R.H.*//J. Mater. Sci. 1974. Vol. 9, №11. P.1803-1808.
65. *Журавлев Г.И.* Химия и технология термостойких неорганических покрытий. Л.:Химия. 1975. 199 с.
66. *Тимошенко С.П., Гудьер Дж.* Теория упругости. М.:Наука. 1975. 575 с.
67. *Бондарев К.Т., Виноградова В.В., Кисиленко Н.Г.*//Научно-техн. основы стекловарения. М. 1980. С.38-42.
68. *Dumbaugh W.H., Flannery J.E., Megles J.E.*//J. Non. Cryst. Solid. 1980. №38-39. P.469-474.
69. *Ohta H.*//Kindzoku, Metals and Techn. 1982. Vol. 52, №10. P.56-61.
70. *Drexhage M.G., Gupta P.K.*//J. Amer. Ceram. Soc. 1980. Vol. 63, №3-4. P.196-201.
71. *Kumar S., Moitra A.K., Gupta P.K.*//Trans. Ind. Ceram. Soc. 1973. Vol. 32, №2. P.35-42.
72. *Schaeffer H.A., Stengel M., Mecha J.*//J. Non-Cryst. Solid. 1986. Vol.80, №1-3. P.400-404.
73. *Бокшаи З., Букэ Г.*//Физика и химия стекла. 1975. Том 1, №5. С.472-475.

74. Мазурин О.В., Цехомская Т.С., Анфимова И.Н.//Физика и химия стекла. 1977. Том 3, №2. С.187-189.
75. Рудой Б.Л., Глиндзич Е.В. Новые физико-химические способы упрочнения стекла. М. 1967. 40 с.
76. Яцишин И.Н., Шевченко В.В., Горбай З.В.//Стекло и керамика. 1974. №8. С.6-7.
77. Шарагов В.А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами. Кишнев:Штиинца. 1988. 130 с.
78. Ботвинкин О.К., Железцов В.А., Чернякова Т.Г., Соболевская Э.С., Денисенко О.Н.//Стекло. Труды ГИС. 1973. №1(145). С.77-81.
79. Ботвинкин О.К., Денисенко О.Н.//Стекло и керамика. 1969. №4. С.9-11.
80. Казаков В.Д. Достижения в области разработки и усовершенствования способов упрочнения стекла. М.: ВНИИЭСМ. 1973. 72 с.
81. Day D.E., Rindone G.E.//J. Amer. Ceram. Soc. 1962. Vol. 45, №10. P.489-496.
82. Горяинов К.Э., Железцов В.А.//Стекло. Труды ГИС. 1968. №2(135). С.61-75.
83. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М.:Стройиздат. 1969. 352 с.
84. Fine G.J., Pierson J.E., Stookey S.D.//15 Intern. Cong. on glass. Leningrad. 1989. Vol. 2a. P.287.
85. Макмиллан П.У. Стеклокерамика. М.:Мир. 1967. 263 с.
86. Бокин П.Я. Механические свойства силикатных стекол. Л.:Наука. 1970. 180 с.
87. Евстропьев К.К. Диффузионные процессы в стеклах. Л.:Стройиздат. 1970. 167 с.



88. *Богуславский И.А.* Высокопрочные закаленные стекла. М.:Стройиздат. 1969. 207 с.
89. *Gardon R.*//Glass: Sci. And Technol. New York. 1980. Vol. 5. P.145-216.
90. *Берштейн В.А.* Механогидролитические процессы и прочность твердых тел. Л.:Наука. 1987. 317 с.
91. *Сильвестрович С.И., Мурашова Г.Е.*//Докл. АН СССР. 1980. Том 255, №3. С.678-680.
92. *Бреховских С.М., Викторова Ю.Н., Ланда Л.Н.* Радиационные эффекты в стеклах. М.:Энергоиздат. 1982. 184 с.
93. *Сильвестрович С.И., Плиско Т.А.*//Стекло и керамика. 1968. №12. С.12-15.
94. *Марков В.П., Копылов О.М.*//Стекло и керамика. 1970. №8. С.16-18.
95. 156. *Сильвестрович С.И.*//Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И.Менделеева. 1969. №59. С.82.
96. 157. *Ernsberger F.M.*//Glass:Sci. and Technol. New York. 1980. Vol. 5, P. 132-144.
97. 159. *Carlson D.E.*//J. Amer. Ceram. Soc. 1974. Vol. 57, №7. P.291-300.
98. 161. *Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Раскова Г.П., Филипович В.Н.* Явления ликвации в стеклах. Л.:Наука. 1974. 219 с.
99. *Племяніков М.М., Яценко А.П., Корнілович Б.Ю.* Хімія і технологія скла. Високотемпературні процеси / Навчальний посібник. – К.: «Освіта України», 2015. – 183 с.



## ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

### VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Хімія та сучасні технології»

## ТОМ II

26-28 квітня 2017  
Дніпро

### ПОКАЗНИКИ МІЦНОСТІ СКЛА, МОДИФІКОВАНОГО ІОННИМ ОБМІННОМ

Жигіла А. І., Пелемешков М. М.

НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна, Київ

При низькотемпературному іонному обміні (температура нижче  $T_g$ ) лужні іони в поверхневому шарі скла заміщають лужними іонами з більшим іонним радіусом. В роботі досліджувалося вкonné скло. Зразки такого скла виготовлялись 9 годин у розплаві  $KNO_3$  при температурі  $\sim 400^\circ C$ . Констатувалося збільшення маси зразків завдяки заміні іонів  $Na^+$  на більш важкі іони  $K^+$ . З урахуванням отриманих значень збільшення маси і площі поверхні дифузійної взаємодії можна, зробивши припущення, що всі іони  $Na^+$  поверхневого шару послідовно заміщаються на іони  $K^+$ , оцінити товщину такого гіпотетичного шару. Вона становитиме 3 мкм. Така оцінка є доречною, оскільки побічно характеризує глибинність дифузії. В дійсності такий шар буде значно більшим.

Відомо, що результати випробувань стеклол на міцність дають погано відтворені результати. Це пов'язане з непрогнозованими поверхневими дефектами. Відповідно до цього залучають статистичну теорію міцності скла, що дозволяє розрахувати найбільш імовірне значення міцності і визначити розкид експериментально знайдених величин міцності.

Одним з основних положень статистичної теорії міцності крихких тіл є те, що розподіл дефектів у зразку випробуваного матеріалу підпорядковується закономірностям статистики. Розподіл ймовірностей безперервної випадкової величини описується функцією Гауса (рис.).

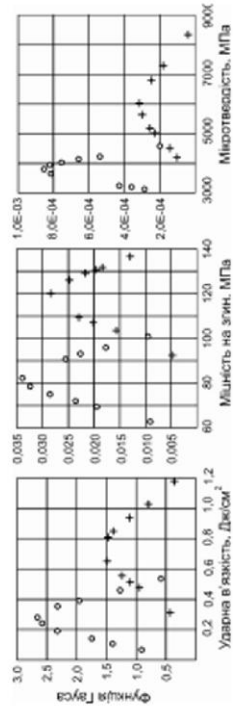


Рисунок 1 – Показники міцності скла до (O) і після (+) іонного обміну

В результаті можна зробити висновок, що така іонна дифузія призводить до збільшення середньостатистичних значень міцності, але відтвореність результатів при цьому погіршується.

**МОДЕЛЮВАННЯ ФОТОКАТАЛИТИЧНОГО САМООЧИЩЕННЯ СІСЛА**

Жилина А.І., Плем'янінкова М.М.  
 Національний технічний університет України "Київський політехнічний нагітунг імені Ігоря Сікорського"  
 03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 21  
 zhylyna.alonah@gmail.com; plsmjr46@ukr.net

В наш час скло займає чимале місце в сучасній архітектурі. Атмосферні аерозолі забруднюють закреслення. Таке забруднення відомо легко видаляється шляхом регулярного ручного миття, однак складного і непродуктивного для висотних будівель. В останні роки на світовому ринку листового скла відбуваються поширення самоочисні скла. Явище самоочиснення засноване на комбінації двох ефектів: фотокаталітичної активності, що призводить до дегрдації органічних речовин, і супергидрофільності, яка забезпечує високу змочувальність поверхні. Тонка прозора плівка фотоактивного TiO<sub>2</sub> під дією світла руйнує органічні забруднювачі, поверхня добре змочується і вода, що потрапила на таку поверхню, не збирається в крапельки, а розтікається по поверхні, а потім випаровується без появи плям і смуг.

Фотокаталітичну активність покриття по відношенню до органічних сполук можна вивчати по кінетичі знебарвлення органічних барвників. Результатом такої дії можна спостерігати візуально або за допомогою звичайних спектральних вимірювань. В роботі в якості органічного барвника використувалися Rhodamine 6G. Його концентровані розчини в стільниковому смірті наносилися на покриття опромінювався випромінювані 3-х години ртутно-кварцового лампою потужністю 250 Вт з відстані 0,5 м. Наявність потужних смуг випромінювання в УФ-діапазоні (185, 254, 365 нм) дозволяє прискорити знебарвлення. Саме, в цьому і полягає процес моделювання. Покриття весь час підтримується у вологому стані, для чого воно періодично обприскується водним аерозолем. Спектральні дослідження проводилися на електрофотомерті СФ-46. На рисунку наведені спектральні криві протухання дослідного зразка до і після опромінювання.

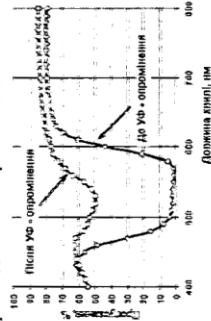
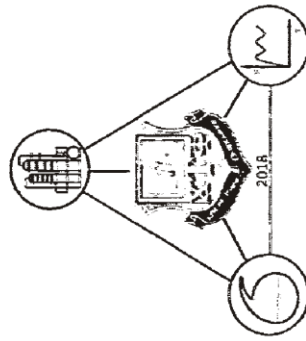


Рисунок - Спектральні криві протухання зразка

У початковому стані барвник покриття практично непрозора для довжин хвилей, що відповідають кольорам від білого до жовтого. Це пов'язано з потужною пологою поглинання розчиняє при довжині 530 нм (зелений промінь). Після опромінювання пропускання світла в зазначеному діапазоні суттєво збільшується, що свідчить про дегрдацію барвника і явище самоочиснення. Ступінь перебігу цього процесу можна оцінювати по збільшенню пропускання при довжині хвилі 530 нм або по загальному збільшенню інтегрованого пропускання в усюму діапазоні видимого світла. Воно становило приблизно 40%.

Міністерство освіти і науки України  
 Національний технічний університет України  
 «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
 Хіміко-технологічний факультет  
 Рада молодих вчених КПІ ім. Ігоря Сікорського  
 Українсько-нодійне товариство «WaterNet»  
 Norwegian University of Life Sciences



**VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології**

11-13 квітня 2018  
 Збірка тез доповідей учасників

Київ 2018