

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Нові склоподібні матеріали і методи їх синтезу

Склоподібні матеріали і вироби

Функціональні покриття

Навчальний посібник

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра
за освітньою програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла
та полімерних і композиційних матеріалів»
спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Укладачі: М.М. Племянніков, Н.В. Жданюк

Електронне мережне навчальне видання

Київ
КПІ ім. ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО
2024

УДК 666.11/.28(075.8)

ПЗ8

Укладачі: *Племянніков Микола Миколайович*, канд. техн. наук, доц.
Жданюк Наталія Василівна, канд. техн. наук

Рецензент *Єфімова В.Г.*, канд. тех. наук, доцент, доцент кафедри фізичної хімії
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Відповідальний редактор *Спасьонова Л.М.*, канд. хім. наук, доцент

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 4 від 01.02.2024 р.)
за поданням Вченої ради Хіміко-технологічного факультету
(протокол № 12 від 26.12.2023 р.)*

ПЗ8 **Нові склоподібні матеріали і методи їх синтезу.** Склоподібні матеріали і виробн. Функціональні матеріали [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня магістра за освіт. програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів» спец. 161 Хімічні технології та інженерія / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: М.М. Племянніков, Н.В. Жданюк. – Електрон. текст. дані (1 файл). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. – 100 с.

УДК 666.11/.28(075.8)

Навчальний посібник «Нові склоподібні матеріали і методи їх синтезу. Склоподібні матеріали і виробн. Функціональні матеріали» містить теоретичний матеріал, питань для самоконтролю та список рекомендованої літератури. Посібник рекомендований студентам, які проходять підготовку за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів», за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

У посібнику розглянуті особливості хімії склоподібних матеріалів і виробів, а також функціональних покриттів. Велика увага у роботі приділена компонентам стекл особливої функціональності. Також посібник містить контрольні запитання після кожної теми теоретичного матеріалу.

Навчальний посібник також може бути корисний для фахівців та інженерно-технічних працівників підприємств з виробництва скла та кераміки.

Реєстр. № НП 23/24-283. Обсяг 3,8 авт. арк.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Берестейський, 37, м. Київ, 03056
<https://kpi.ua>

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024

ЗМІСТ

ВСТУП	5
ЧАСТИНА 1.	6
СКЛОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ І ВИРОБИ	
Розділ 1. Склокристалічні матеріали — ситали	6
1.1. Кристалізаційна здатність розплавів стекол	6
1.2. Технологія ситалів	8
1.3. Проектування ситалів	11
1.3.1. Вибір хімічного складу	11
1.3.2. Підбір каталізатора	12
1.3.3. Визначення режиму термообробки	12
1.4. Властивості та застосування ситалів	18
1.4.1. Прозора склокераміка з низьким тепловим розширенням	18
1.4.2. Світлочутлива склокераміка	18
1.4.3. Склокераміка для оптики	19
1.4.4. Оксифторидна та халькогенідна склокераміка	19
1.4.5. Склокераміка для біомедичних застосувань	19
1.4.6. Склокераміка для локалізації та утилізації відходів	20
1.4.7. Склокераміка для електроніки	20
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 1</i>	21
Розділ 2. Оптичні матеріали	22
2.1. Оптичні властивості	22
2.2. Оптичні стекла з особливими властивостями	25
2.3. Особливості технології оптичного скла	28
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 2</i>	29
Розділ 3. Технічні стекла особливого призначення	30
3.1. Хіміко-лабораторне скло	30
3.2. Термометричне скло	31
3.3. Медичне скло	33
3.4. Кварцове скло	34
3.5. Електровакуумне скло	35
3.6. Склоприпої (легкоплавкі стекла)	36
3.7. Склокристалічні цементы	37
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 3</i>	37
Розділ 4. Зміцнене скло	38
4.1. Методи зміцнення скла	38
4.1.1. Фізико-хімічні методи зміцнення	38
4.1.2. Термічні методи зміцнення	40

4.1.3. Загартування і термозміцнення	42
4.2. Бронескло	46
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 4</i>	47
Розділ 5. Піноскло	49
5.1. Фізико-хімічні властивості і будова піноскла	50
5.2. Моделювання процесів спінювання	51
5.3. Промислове виготовлення виробів з піноскла	53
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 5</i>	55
Розділ 6. Стекла для іммобілізації радіоактивних відходів	56
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 6</i>	60
ЧАСТИНА 2.	61
ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ	
Розділ 7. Класифікація функціональних покриттів по склу	61
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 7</i>	63
Розділ 8. Види стекол із плівковими покриттями	64
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 8</i>	67
Розділ 9. Нанесення функціональних покриттів на скло	68
9.1. Піролітичне нанесення покриттів	68
9.2. Вакуумне нанесення покриттів	70
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 9</i>	73
Розділ 10. Енергозберігаюче скло	74
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 10</i>	78
Розділ 11. Самоочисне скло	78
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 11</i>	85
Розділ 12. Електропровідне скло	86
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 12</i>	92
Розділ 13. Просвітлення оптики	90
<i>Запитання для самоконтролю до розділу 13</i>	98
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	96
	99

ВСТУП

Склоподібні матеріали — це неорганічні матеріали, які поєднують в собі склоподібну (аморфну) та кристалічну фазу. Склоподібні матеріали ділять на функціональні і конструктивні. Функціональні матеріали протягом останніх десятиліть є предметом активного вивчення. Ці матеріали мають великі потенційні можливості, що базуються на їх унікальних діелектричних, феро-, п'єзо- і піроелектричних, магніторезистивних, іонних, електронних, надпровідникових, електрооптичних, газочутливих властивостях.

Поєднання термічних, ізоляційних і механічних властивостей робить перспективним використання таких матеріалів в мікроелектроніці і силових напівпровідникових пристроях. Вони відіграють вирішальну роль в перетворенні енергії, моніторингу навколишнього середовища, інформаційних технологіях, авіаційній і космічній техніці, енергетиці, транспортних системах, медицині і багатьох виробничих технологіях. Є підстави припускати, що відмінності між функціональними та конструкційними матеріалами будуть стиратися при подальшій розробці «розумних» матеріалів, нано- та біокераміки.

Дослідження в цій області в найближчому майбутньому будуть спрямовані на розробку наукових основ технологічних процесів отримання і обробки матеріалів та виробів, їх мініатюризацію, а також, створення нових матеріалів з високими характеристиками.

Направлений синтез склоподібних матеріалів відкриває можливості формування мікроструктури матеріалів та контролю над дефектами, що дозволяє отримати матеріали з високою термічною, хімічною і механічною стабільністю. Створення нових композиційних матеріалів відкриває перспективу підвищення функціональності і надійності матеріалів. Такі «розумні» комбінації кераміки зі склом можуть мати властивості, які значно перевищують такі у існуючих нині матеріалів, і значно розширити використання таких композитів як для конструкційних, так і для функціональних застосувань. Таким чином можна отримати матеріали з унікальними характеристиками міцності. Очікується, що нові матеріали з незвичними властивостями знайдуть широке застосування в електроніці, фотоніці, лазерній техніці, дисплеях, інфрачервоних детекторах і т. п.

ЧАСТИНА 1. СКЛОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ І ВИРОБИ

Розділ 1. Склокристалічні матеріали — ситали

1.1. Кристалізаційна здатність розплавів стекол

Види кристалізації. Скло має аморфну будову, являє собою переохолоджену рідину, перебуває в метастабільному стані, запас внутрішньої енергії вище, ніж у речовини того ж хімічного складу, що має впорядковану кристалічну будову.

Теоретично скло повинне прагнути закристалізуватися, однак при низьких температурах воно може існувати мільйони років, не змінюючись. Тільки лише в певному температурному інтервалі ймовірність кристалізації приймає кінцеве значення.

Розрізняють процеси мимовільної (самочинної) і примусової кристалізації стекол.

Мимовільна кристалізація ще називається спонтанною кристалізацією, девітріфікацією (розскловуванням), «заруханням» («рух» — кристалічні утворення в склі).

Примусова кристалізація іноді називається каталізованою, ініційованою, керованою, нуклейованою, стимульованою. Така кристалізація має місце в технології склокристалічних матеріалів — ситалів.

У традиційному склоробстві кристалізація скломаси (спонтанна) є дуже великим злом, тому що продукти кристалізації сильно погіршують фізико-механічні і оптичні властивості скла, а саме:

- кристалічні включення, які мають ТКЛР, що сильно відрізняється від ТКЛР основного скла, є концентраторами великих залишкових механічних напружень, які можуть бути близькими до руйнуючих;

- кристалічні включення спотворюють оптичну однорідність виробів зі скла, погіршується товарний вид, зменшується прозорість.

Загалом кристалізація починається з утворення зародка. Розрізняють гомогенне і гетерогенне зародкоутворення.

Гомогенне зародкоутворення виникає завдяки термічним флуктуаціям хімічного складу на нанорівні, які тим сильніше, чим вище температура. Поява кластерів із меншим запасом внутрішньої енергії енергетично виправдане, і вони стають зародками майбутніх кристалів.

Гетерогенне зародкоутворення виникає коли в розплав вносять сторонні зародки. Це можна здійснювати додаванням благородних металів (Ag, Au) або оксидів, які легко утворюють зародки, навколо яких кристалізується основне скло.

Кінетика спонтанної кристалізації може бути проілюстрована двома кривими: число центрів кристалізації (ЧЦК) та лінійна швидкість росту кристалів (ЛШК) (рис. 1.1). Де ЧЦК — це швидкість утворення зародків в одиниці об'єму скломаси, можлива одиниця виміру — $[1/(\text{мм}^3 \cdot \text{с})]$, ЛШК (лінійна швидкість росту кристалів). Прийнята одиниця виміру — $[\text{мкм}/\text{с}]$.

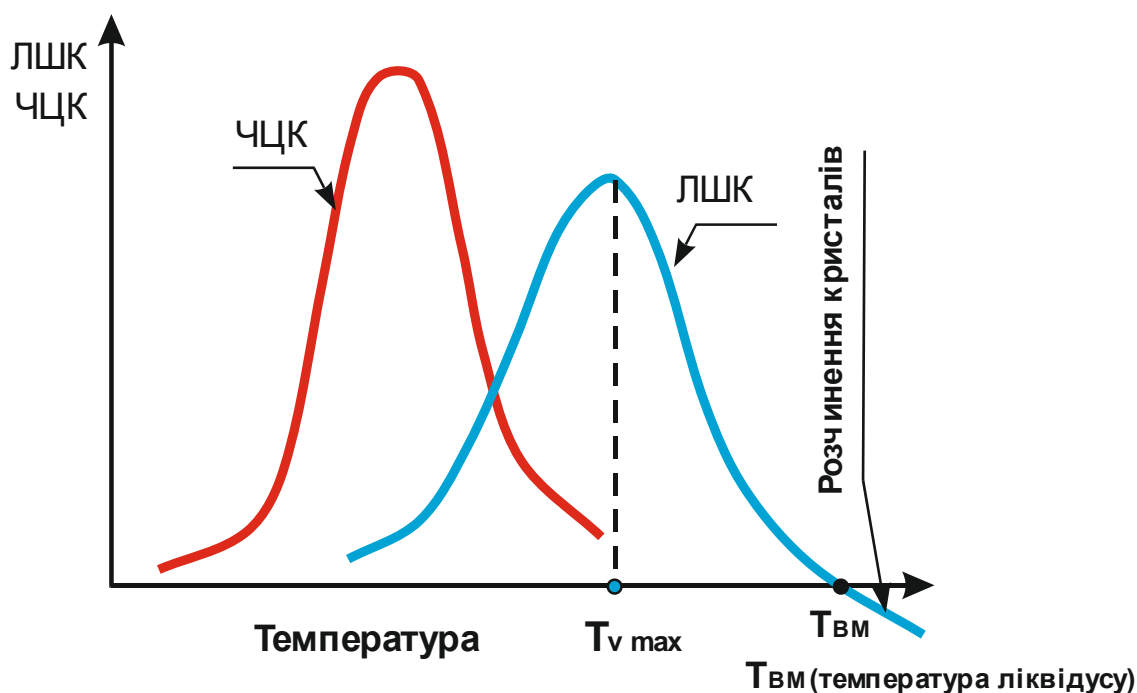


Рис. 1.1. Кінетика кристалізації

Обидві криві мають екстремальний характер. ЛШК досягає максимуму при $T_{V \max}$. Криві асимптотично наближаються до температурної осі за винятком високотемпературної гілки кривої ЛШК. Вона її перетинає і прямує в область негативних значень ЛШК. Це означає, що кристали зменшуються, тобто

розчиняються в розплаві. Точка $T_{\text{вм}}$ називається температурою верхньої межі кристалізації (вона ж є температурою ліквідусу).

Важливим для традиційного склоробства є те, що крива ЛШК розташована в порівнянні із кривою ЧЦК в інтервалі більш високих температур. У традиційному склоробстві в процесі вироблення і формування скломаси її температура прогресивно убуває. Склomаса спочатку потрапляє в область температур, при яких кристали можуть рости, але їм ще нема із чого рости. Ще відсутні зародки кристалізації. Якщо ж значення ЛШК велике, або скломаса досить довго перебуває в інтервалі істотних значень ЛШК, можливе утворення великих одиночних кристалів, що стане на заваді одержання якісного скла.

Якщо скломаса оминула перший небезпечний інтервал, вона потрапляє в зону, де вже велика ймовірність утворення центрів кристалізації. Зародки, що утворюються, звичайно не перевищують за розмірами кілька десятків ангстрем. Скло стає мікронеоднорідним, але як і раніше залишиться макрооднорідним. Оптичні і інші властивості скла не змінюються. Утворення зародків само по собі не є небезпечним для склоробства за умови, що не відбудеться повторне нагрівання до температур з високим значенням ЛШК.

Таким чином у традиційній технології скла спочатку досягаються високі значення ЛШК, а потім ЧЦК. Факт дуже сприятливий, що обумовлює можливість одержання скловидного стану як такого. Чим більше рознесені обидва максимуми, тим краще. Найбільшу небезпеку представляє зона, де площі під кривими перекривають одна одну.

Виготовлення скловиробів повинне здійснюватися завжди якомога швидко, щоб проскочити «кризову температурну зону», що загрожує склоподібному стану.

1.2. Технологія ситалів

Для одержання ситалів використовують технологію склоробного виробництва, трохи видозмінену і доповнену в заключній стадії, оскільки отриманий з відповідного скла виріб потім повинен бути перетворений в ситал шляхом кристалізації. Технологічна схема виробництва виробів зі скла доповнюється ще одним технологічним процесом — кристалізацією виробів, що

може здійснюватися одразу за формуванням, оминаючи відпал, або здійснюватися після відпалу.

У деяких випадках для одержання ситалів застосовують керамічну технологію (порошковий метод) за схемою:

Одержання шихти → варіння скла → гранулювання → подрібнювання скла в порошок → одержання пластичної композиції — шлікеру (скло+зв'язка) → формування виробів → спікання і кристалізація.

Цей технологічний прийом є менш досконалим, оскільки одержувані вироби завжди мають якусь, хоча і невелику, пористість. Однак в особливих випадках і при одержанні деталей дуже складної конфігурації порошковий метод може виявитися незамінним.

Одержання шихти. При готуванні шихти використовують звичайні для склоробства прийоми підготовки компонентів сировини. Відмінність ситалової шихти від скляної полягає в тому, що вона містить каталізатор кристалізації. Ніяких відступів від правил одержання високоякісного скла відносно однорідності і освітленості не повинне бути.

Вимоги до чистоти застосовуваних компонентів сировини залежно від виду і призначення ситалу можуть бути різними. Так, при одержанні прозорих ситалів чистота цих компонентів повинна перебувати на рівні високоякісного оптичного скла. У той же час при виробництві ряду технічних ситалів, а також шлакоситалів вимоги до чистоти сировинних компонентів значно нижче звичайно прийнятих у технології скла.

Варіння скла. Варіння скломаси при виробництві ситалів здійснюються в різних скловарних печах; температура і тривалість циклу залежать від складу скла.

При використанні летких каталізаторів (фториди, сульфіді, деякі оксиди і т.п.) доводиться вдаватися до спеціальних заходів щодо попередження або зменшення втрат цих компонентів у процесі варіння скла.

Формування скла. Для формування скла перед його кристалізацією в принципі можна застосовувати всі методи, відомі в склоробстві. Однак на практиці формування ситалових стекол пов'язане з великими труднощами: багато з них є досить «короткими», мають вузький температурний інтервал формування.

Різним способам формування відповідають різні значення в'язкості: від найменших для лиття до найбільших для витягування. У зв'язку із цим найчастіше при формуванні ситалів застосовують лиття і пресування. Для використання інших методів, прийнятих у склоробстві (безперервний прокат і витягування), необхідно корегувати склад скла таким чином, щоб зміна його в'язкості з температурою була аналогічною такій зміні у звичайних стекол.

Якщо скляні вироби направляють на кристалізацію відразу після формування, тобто без охолодження, то відпал можна і не проводити.

Кристалізація скла. Оптимальна термічна обробка — найважливіший елемент технології ситалів. Проблема вибору найбільш ефективного режиму термічної обробки є самою складною, яка на даний час розв'язується методом проб і помилок.

Призначення термічної обробки полягає в тому, щоб вона забезпечила, по-перше, утворення максимального числа центрів кристалізації; по-друге, необхідний ступінь закристалізованості і, по-третє, заданий фазовий склад ситалу. Схематично режим термічної обробки скла представлений на рис. 1.2.

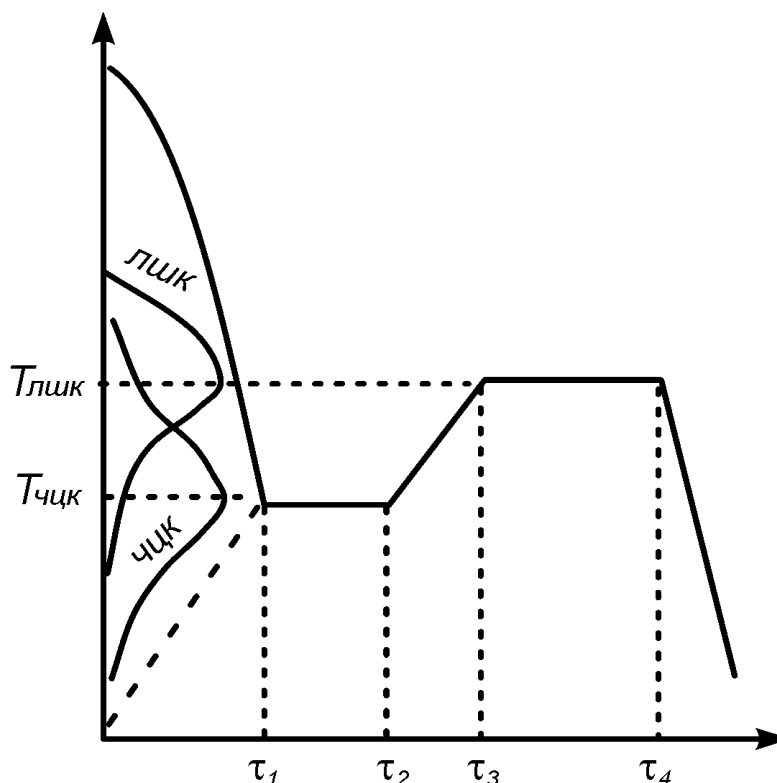


Рис. 1.2. Сполучена схема режиму термічної обробки скла при його перетворенні в ситал

На графіку визначаються дві характеристичні температури режиму, одна з яких відповідає максимуму утворення центрів кристалізації (ЧЦК), друга — максимуму лінійної швидкості росту кристалів (ЛШК). Для наочності схема складена із двох умовно-сполучених графіків.

Процес кристалізації може бути здійснений як при охолодженні первинного розплаву, так і при нагріванні застиглого скла. У принципі не має значення, чи ведеться процес при охолодженні або при нагріванні. Вирішальне значення мають знаходження оптимальної температури першої і другої зупинки на кривій термічної обробки і тривалість цих зупинок.

1.3. Проектування ситалів

Проектування нових ситалів викликається певними потребами науки і техніки. Отже, завжди відомо, які властивості повинен мати запроєктований ситал. Як загальну рекомендацію можна затверджувати наступне. З ряду бажаних властивостей потрібно спочатку виділити якусь одну головну (провідну) властивість і, орієнтуючись на неї, приступати до проектування хімічного складу.

Вирішуючи завдання одержання ситалу із заданими властивостями, необхідно:

- вибрати вихідний склад;
- підібрати найбільш ефективний каталізатор або суміш каталізаторів;
- встановити оптимальний режим теплової обробки.

1.3.1 Вибір хімічного складу

При виборі вихідного складу керуються наступними міркуваннями. У ситалі повинна міститися та кристалічна фаза, що має провідну властивість. Щоб забезпечити реалізацію цієї властивості в ситалі, необхідно домогтися утворення максимальної кількості бажаної кристалічної фази.

Наступний етап — аналіз відповідних діаграм стану систем, що включають основні компоненти обраної сполуки. За допомогою діаграми вибирають склад вихідного скла в полі кристалізації потрібної сполуки, а потім піддають його наступному корегуванню для одержання кінцевої складу, що відповідає завданню.

При виборі вихідного скла обстежується більш-менш значна ділянка діаграми як у полі кристалізації потрібної сполуки, так і на граничних лініях і в точках потрібних евтектик, що примикають до цього поля.

Яким вимогам повинне відповідати вихідне скло? Це скло не повинне кристалізуватися в процесі формування і при охолодженні. Разом із цим воно повинно мати певну схильність до кристалізації. Такий склад повинен обов'язково при охолодженні розплаву давати скло. А також, це скло повинне бути технологічним, тобто мати прийнятну температуру варіння, вироблення і т.п.

1.3.2. Підбір каталізатора

Вибирають кілька каталізаторів і, вводячи його в заплановані стекла, вивчають їх вплив на процес кристалізації. Каталізатор, що зробив найбільш ефективну дію на кристалізацію скла, надалі приймають для одержання остаточного варіанта ситалу.

Про інтенсивність процесу кристалізації можна судити по температурах ендо- і екзотермічних ефектів. Чим інтенсивніше йде кристалізація, тим більше кут підйому екзотермічного піка і його висота. При оптимальній кількості каталізатора, що забезпечує найбільш повний процес кристалізації, ці два параметри мають максимальне значення. По температурах ендо- і екзотермічних ефектів може бути обрана також температура першого і другого щаблів термообробки.

1.3.3. Визначення режиму термообробки

Вибір оптимального режиму термообробки важливий за двох обставин: по-перше, такий режим повинен повною мірою забезпечити заданий фазовий склад; по-друге, одержання ситалу із заданими властивостями має потребувати мінімального часу.

Які непрямі методи визначення режиму термообробки є в нашому розпорядженні? У процесі кристалізації змінюються всі властивості матеріалу. Отже, фіксуючи зміни цих властивостей, можна скласти наближене уявлення про

повноту процесу, що протікає. Визначають ті властивості, за змінами яких планується простежити в процесі кристалізації.

При виборі режиму термообробки необхідно враховувати, що перший щабель її перебуває поблизу температури розм'якшення скла. Другий щабель термообробки лежить в області більш високих температур, в інтервалі кристалізації скла.

У зв'язку із цим для наближеного визначення температурних областей різних етапів кристалізації, як орієнтовну пробу, застосовують термообробку скла у керамічному човнику, в градієнтній печі. При обробці в інтервалі 400–1200°C протягом 2–3 годин по довжині палички або човника зі шматочками скла відбувається зміна зовнішнього вигляду скла (опалесценція, помутніння, глушіння і т.д.), за яким можна скласти уявлення про процеси, що протікають у склі при даних температурних умовах. На рис. 1.3 показана схема структурних змін у склі, термообробленому в градієнтній печі.

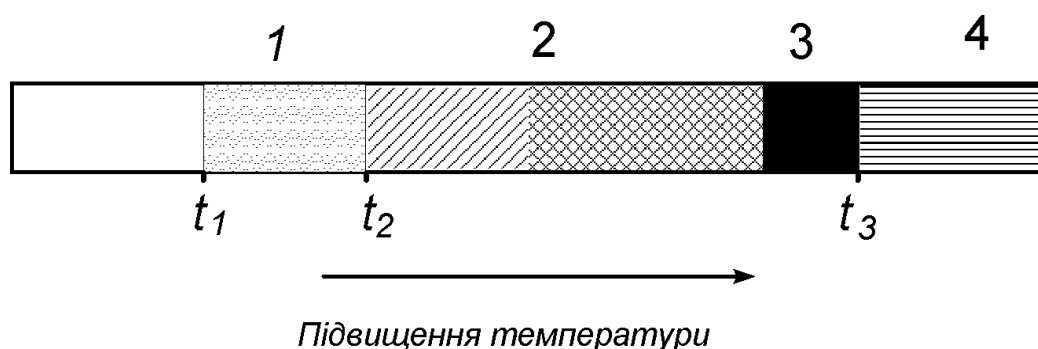


Рис. 1.3. Схема структурних змін у склі, термообробленому в градієнтній печі: 1 — опалесценція; 2 — дрібнокристалічна структура; 3 — укрупнення кристалів; 4 — плавлення кристалів.

Температура в інтервалі t_1 – t_2 , у якому з'являється опалесценція, завідомо вище температури першого щабля, тому що на цьому інтервалі температур вже відбувся ріст центрів кристалізації до часток видимих розмірів. У температурному інтервалі t_2 – t_3 спостерігається спочатку тонкокристалічна, потім більш укрупнена структура. При температурі t_3 відбувається плавлення кристалів з появою рідкої фази. Таким чином, на підставі цієї проби можна встановити, що температура

першого щабля перебуває нижче температури t_1 , а температура другого щабля — десь у середині інтервалу t_2-t_3 .

Методом диференційно-термічного аналізу можна відносно точно визначити температуру утворення кристалів різних фаз по екзотермічних піках. На рис. 1.4 показана крива диференційного термічного аналізу (ДТА) при утворенні кристалічної фази. Ендотермічний ефект відповідає температурному інтервалу розм'якшення скла.

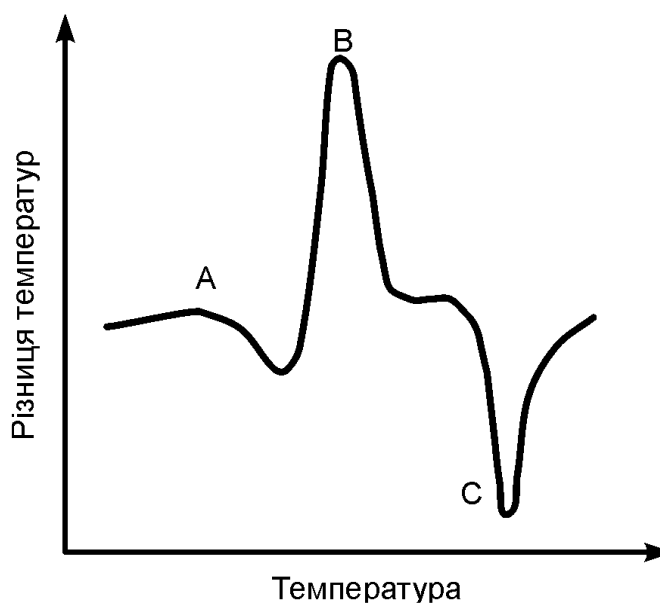


Рис. 1.4. Крива диференційно-термічного аналізу скла, що кристалізується:
a — верхня температура відпалу (початок ендотермічного ефекту);
б — екзотермічний ефект кристалізації;
с — ендотермічний ефект плавлення.

Однак ні градієнтний метод, а ні метод ДТА не дають відповіді на питання про те, якою є температура першого щабля термообробки. Цю температуру доводиться знаходити методом підбора умов, при яких одержують оптимальні значення провідних властивостей. Пошук оптимального режиму ситалізації складається з пошуку чотирьох параметрів: T_1 , T_2 — температура першої та другої витримки; τ_1 , τ_2 — час першої та другої витримки; V — швидкість нагрівання від T_1 до T_2 .

Визначення температури T_1 . Виходячи з того, що температура першого щабля перебуває поблизу температури розм'якшення, обстежують температурну область, що лежить на $50\text{--}100^\circ\text{C}$ вище і нижче цієї температури, розташовуючи точки проб на зазначеній шкалі через $30\text{--}50^\circ\text{C}$. Час витримки τ_1 , τ_2 приймають однаковим, наприклад $2\text{--}3$ години. Температуру другого щабля вибирають по температурі певного екзотермічного ефекту, за даними ДТА.

Таким чином, змінною величиною є тільки температура першого щабля. Будують графік залежності показника провідної властивості від температури T_1 . Зазвичай це буде крива з екстремумом (рис. 1.5). Температура, що відповідає екстремуму, вірогідніше за все, буде оптимальною для першого щабля.

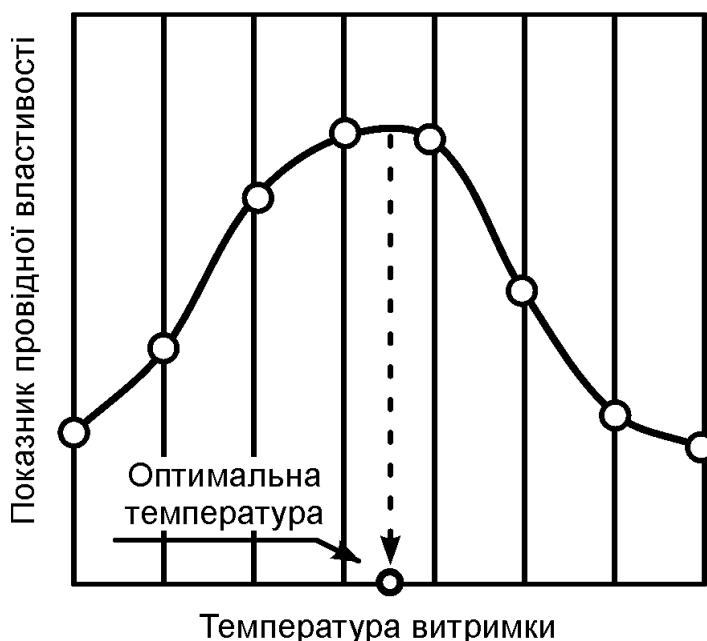


Рис. 1.5. Визначення оптимальної температури витримки

Визначення часу τ_1 . На другому етапі встановлення режиму термообробки змінюють тільки час витримки на першому щаблі в межах $0,25\text{--}3$ години, або більше.

Типова крива залежності показника провідної властивості показана на рис. 1.6.

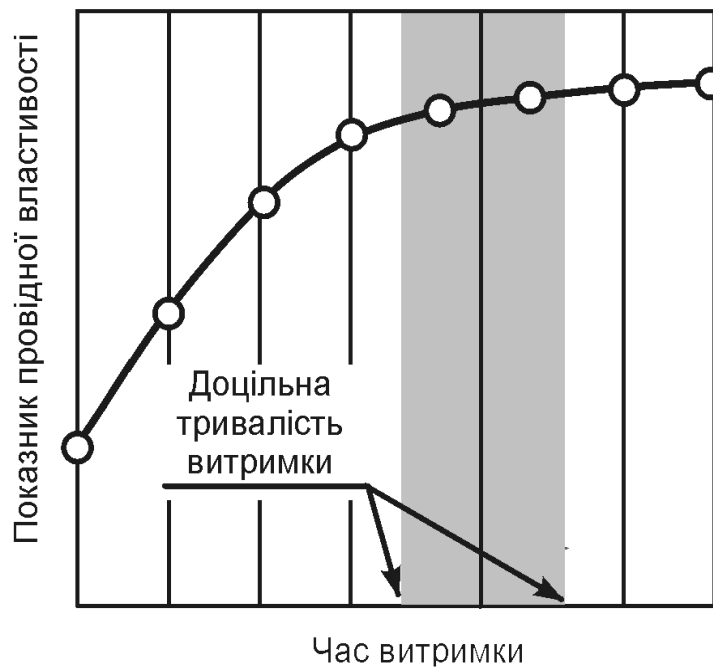


Рис. 1.6. Визначення доцільного терміну витримки

Ця крива має асимптотично наближатися до певного максимуму. Досягнення цього максимуму з практичної точки зору може бути недоцільним. Треба вибрати такий термін витримки, коли подальше затягування у часі постає вже не ефективним з точки зору виробничого процесу.

Визначення температури T_2 . На цьому етапі змінюють тільки температуру другого щабля в межах температур кристалізації, отриманих за градієнтним методом або за методом ДТА (аналогія з T_1).

Визначення часу τ_2 . Останнім встановлюють час витримки на другому щаблі (аналогія з τ_1).

В результаті одержують режим термічної обробки, що забезпечує відносно високий ступінь кристалізації скла і відповідних властивостей ситалу.

Визначення швидкості нагріву від T_1 до T_2

При термообробці скла дуже важливо вести процес таким чином, щоб виключити можливість деформації виробу при переході від T_1 до T_2 .

На рис. 1.7 наведені криві зміни в'язкості, отримані при здійсненні кристалізації по довільних режимах термообробки 1 і 2. Обрані для зазначеного випадку режими термообробки відрізняються тільки швидкістю підйому температури від першого щабля кристалізації до другого — $V_1 > V_2$. Як видно з

Варіюючи хімічним складом вихідного скла, природою фаз кристалізації та мікроструктурою, можна розробити склокераміку, що поєднує широкий спектр властивостей, які важко отримати у звичайному склі або кераміці: властивості прозорості, низького теплового розширення, стійкості до температури або механічного впливу.

1.4.1. Прозора склокераміка з низьким тепловим розширенням

Найбільший комерційний успіх склокераміки був досягнутий завдяки матеріалам, які демонструють низьке теплове розширення у поєднанні з хорошим термічним опором і кінцевою прозорістю. Таку склокераміку отримують з літій-алюмосилікатного скла. Використання зародкоутворювачів (TiO_2 та ZrO_2) дає змогу отримувати кристали з негативним тепловим розширенням (до $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Розмір кристалів підтримується нижче 70 нм для забезпечення прозорості. Теплове розширення такої склокераміки, будучи середньозваженим розширенням різних кристалічних фаз і залишкового скла, можна точно контролювати, регулюючи хімічний склад та швидкість кристалізації. Ефективним застосуванням цього типу склокераміки є розробка гігантських дзеркал для телескопів. Нульове теплове розширення $(0 \pm 0,02) \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ у поєднанні з ідеальною однорідністю склокераміки дозволили таке застосування.

1.4.2. Світлочутлива склокераміка

Спочатку стекла на основі силікатів літію синтезують з невеликою кількістю солі срібла та оксиду церію, щоб зробити їх світлочутливими. Після формування скла через шаблон здійснюється локалізоване УФ-опромінювання в місцях, що підлягають вилученню. Відбувається окислення іонів Ce^{3+} до Ce^{4+} шляхом відновлення іонів Ag^+ до Ag^0 . Під час кристалізаційного відпалу при температурі близько $500\text{--}600^\circ\text{C}$ в зонах опромінювання утворюється хімічно не стійкі кристали $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Хімічна обробка (наприклад, плавиковою кислотою) дає змогу вилучити ці зони. Нарешті, під час останньої стадії кристалізації при вищій температурі ($600\text{--}700^\circ\text{C}$), матеріал, що залишився, повністю кристалізується в

$\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, набагато більш хімічно стабільний. Ці матеріали використовуються для виготовлення високоточних компонентів (мікронна обробка) в областях мікромеханіки, мікрооптики.

1.4.3. Склокераміка для оптики

Під час кристалізації прозорість скла зазвичай погіршується або зовсім втрачається. Для отримання прозорості необхідно виконання двох наступних умов: показники заломлення скла і кристалічної фази мають бути дуже близькими. У цьому випадку також необхідно, щоб матеріал був оптично ізотропним (без подвійного променезаломлення).

Розмір кристалів має бути набагато меншим за довжину хвилі падаючого світла (значно нижче 100 нм для прозорості у видимому світлі).

1.4.4. Оксифторидна та халькогенідна склокераміка

На відміну від оксидів, низька енергія фононів цих систем дозволяє підтримувати прозорість до інфрачервоного випромінювання. Халькогенідні стекла (на основі сульфуру, селену або телуру) демонструють високу прозорість в ближньому та середньому інфрачервоному діапазоні (до 20 мкм). Це напівпровідники, які виявляють іонну провідність при легуванні іонами лугів або срібла. Вони також демонструють помітні структурні зміни під час дії оптичних або електричних подразників. Ці чудові властивості лежать в основі різноманітних застосувань: електроліти акумуляторів, оптичні компоненти для нічного бачення, інфрачервоні хвилеводи та особливо активний матеріал для зберігання інформації. Нарешті, халькогенідна склокераміка, електропровідність якої обумовлена іонами Li^+ , є кандидатами для розробки «твердих» батарей.

1.4.5. Оксифторидна та халькогенідна склокераміка

Склокераміка для зубних конструкцій. Першу лейцитну склокераміку, що характеризується поверхневою кристалізацією, було розроблено із системи $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ шляхом гарячого формування скляного порошку. Потім

використовували систему $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, що кристалізується в літій силікат. Вперше для цих застосувань була використана склокераміка системи $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}$.

Склокераміка для ортопедичної хірургії. Склокераміка на основі апатиту використовується як ортопедичний імплант. Для її виробництва придатні матеріали в системах, апатит-воластоніт, апатит-девітрит і слюда-apatит. Готують із скляного порошку у системі $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$. Матеріал повністю ущільнюють при 830°C , потім кристалізують при температурі близько 880°C з утворенням нанокристалів оксифторапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F})_2$ і воластоніту ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) від 50 до 100 нм. Ця склокераміка має значну біологічну активність (поява шару гідроксиapatиту при контакті з біологічними рідинами).

1.4.6. Склокераміка для локалізації та утилізації відходів

Токсичні або радіоактивні матеріали повинні бути інертними або ізольованими. Радіоактивні відходи, окремі відходи ядерного палива, потребують повного розчину в склоподібній суміші або інкапсуляції в особливо хімічно та фізично міцні матриці. Можуть бути використані алюмоборосилікатні скловидні матриці ($\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$).

1.4.7. Склокераміка для електроніки

Виробництво товстих або тонких плівок для мікроелектронної промисловості (особливо друкованих схем) вимагає спеціальних підкладок з високою діелектричною проникністю. Склокераміка $\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, яка кристалізується з утворенням борофосфату BPO_4 , задовольняє ці потреби завдяки вищому питомому опору, ніж полікристалічний глинозем.

1. Які види кристалізації ви знаєте?
2. Чим відрізняється гомогенне від гетерогенного зародкоутворення?
3. Опишіть кінетику спонтанної кристалізації.
4. Опишіть схему одержання ситалів порошковим методом.
5. Як одержують ситалову шитху?
6. Які особливості технології варіння скла при виробництві ситалів?
7. Як відбувається формування ситалових стекол?
8. Як обирають режим термічної обробки скла при виробництві ситалів?
9. Які основні технологічні завдання ставлять при проектуванні ситалів?
10. Як обирають хімічний склад ситалу?
11. Як підбирають каталізатор при виробництві ситалів?
12. Як визначають режим термообробки ситалів?
13. Опишіть схему структурних змін у склі при виробництві ситалів.
14. Як використовують диференційно-термічний аналіз для характеристики скла, що кристалізується?
15. Як визначають температуру витримки при отриманні ситалів?
16. Як визначають тривалість витримки скла при отриманні ситалів?
17. Як визначають швидкість нагріву скла при отриманні ситалів?
18. Як змінюється в'язкість скла при його термообробці за різними режимами?
19. Які властивості ситалів ви знаєте?
20. Де застосовують ситали?
21. Охарактеризуйте властивості прозорої склокераміки з низьким тепловим розширенням.
22. Опишіть властивості світлочутливої склокераміки.
23. Опишіть властивості склокераміки для оптики.
24. Опишіть властивості оксифторидної та халькогенідної склокераміки.
25. Опишіть властивості склокераміки для локалізації та утилізації відходів.
26. Опишіть властивості склокераміка для електроніки.

Розділ 2. Оптичні матеріали

2.1 Оптичні властивості

В оптиці під світлом розуміють видиме світло, але і широкі діапазони електромагнітного випромінювання — інфрачервоний ІЧ і ультрафіолетовий УФ, що примикають до нього. Різні ділянки спектра відрізняються один від одного тільки довжиною хвилі λ і частотою ν . Для виміру довжин хвиль в оптичному діапазоні використовуються одиниці довжини 1 нанометр (нм) або 1 мікрометр (мкм). Видиме світло займає діапазон приблизно від 400 нм до 780 нм або від 0,40 мкм до 0,78 мкм.

Заломлення світла. Падаючий і заломлений промені лежать в одній площині. Відношення синуса кута падіння α до синуса кута заломлення β є константа для двох даних середовищ:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Дисперсія світла. Залежність показника заломлення речовини від частоти (довжини хвиль) світла називається *дисперсією*. Можна спостерігати явище дисперсії при пропусканні білого світла через призму. При виході із призми біле світло розкладається на сім кольорів: червоний, жовтогарячий, жовтий, зелений, блакитний, синій, фіолетовий. Менше всіх відхиляється червоний промінь, більше — фіолетовий. У результаті проходження світла через прозору призму виходить упорядковане розташування монохроматичних електромагнітних хвиль оптичного діапазону — *спектр*.

Показник заломлення і дисперсія сильно залежать від складу скла. Показник заломлення підвищують PbO, BaO, CaO, ZnO, Sb₂O₃, лужні оксиди. Додаток SiO₂ знижує показник заломлення. Дисперсія помітно зростає при введенні PbO і Sb₂O₃. BaO і CaO сильніше впливають на показник заломлення, ніж на дисперсію. Показник заломлення і коефіцієнт дисперсії — найважливіші властивості оптичних стекел.

Оптичні стекла мають різні показники заломлення і різні коефіцієнти дисперсії. Для об'єктивності порівняння різних оптичних стекел наводять відомості про їх показники заломлення для одних і тих же довжин хвиль: для жовтої лінії гелію (587,6 нм), червоної лінії водню (656,3 нм) і блакитної ліній

водню (486,1 нм). Лінії випромінювання атомів позначають буквами латинського алфавіту. Зокрема, жовта лінія позначається d, червона лінія — С, а блакитна лінія — F. Показники заломлення оптичних стекел для довжин хвиль відповідних ліній позначають як n_d , n_C і n_F (рис. 2.1). Для практичного порівняння дисперсійних властивостей оптичних матеріалів вводять коефіцієнт дисперсії ν (або число Аббе), який розраховують наступним чином:

$$\nu = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}$$

Чим більше число Аббе ν , тим повільніше змінюється коефіцієнт заломлення в оптичному діапазоні довжин хвиль.

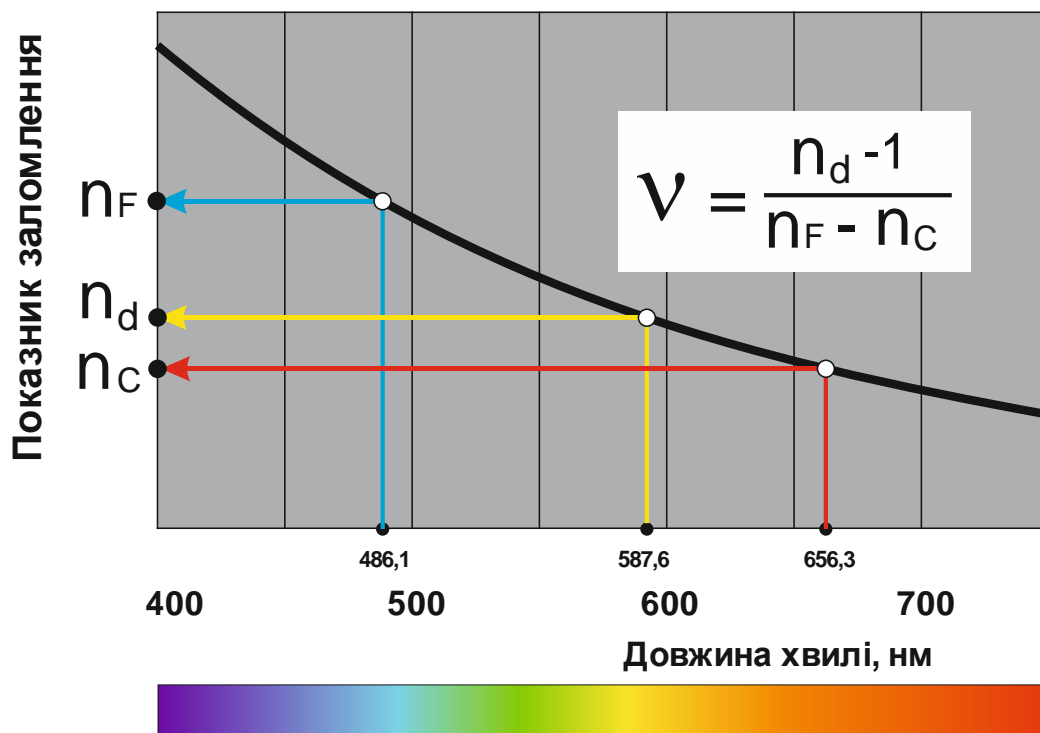


Рис. 2.1. Залежність показника заломлення від довжини хвилі

Основні оптичні константи оптичних стекел: показник заломлення (n_d) і коефіцієнт дисперсії (ν) визначають область застосування оптичних стекел.

Оптичне безбарвне неорганічне скло залежно від розташування на координатному полі діаграми $n_d = f(\nu)$ виготовляють різні типи стекел (рис. 2.2):

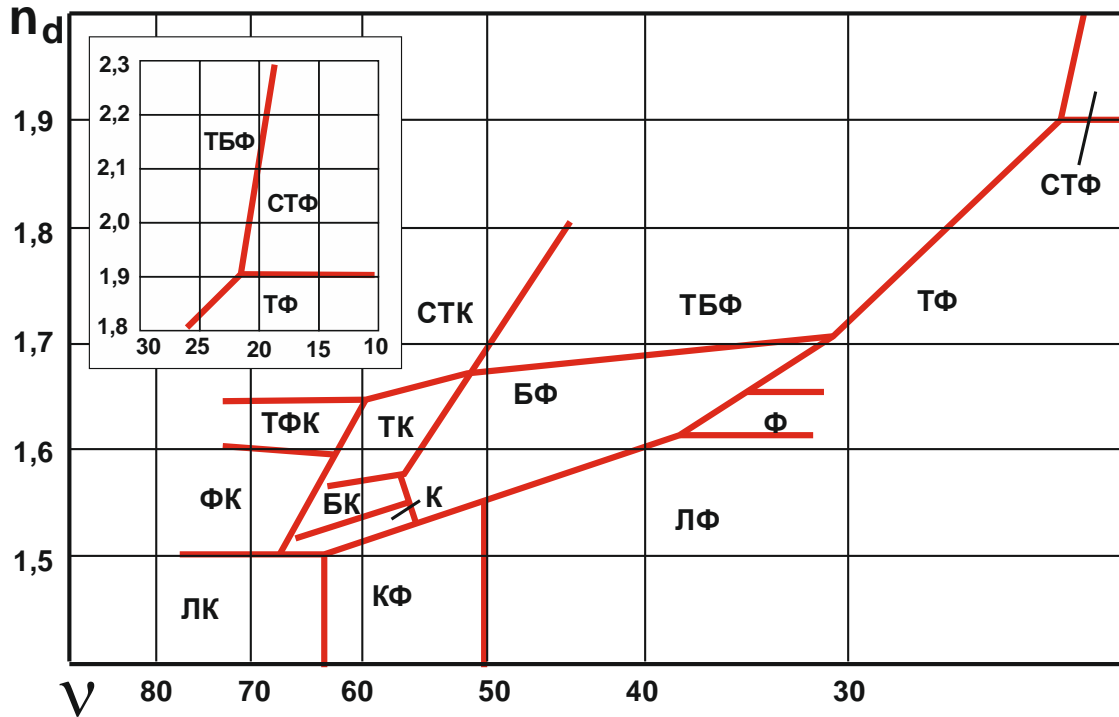


Рис. 2.2. Координатне поле оптичних стекол

Легкий крон (ЛК); фосфатний крон (ФК); важкий фосфатний крон (ТФК); крон (К); баритовий крон (БК); важкий крон (ТК); надважкий крон (СТК); особливий (з особливим ходом дисперсії) крон (ОК); кронфлінт (КФ); баритовий флінт (БФ); важкий баритовий флінт (ТБФ); легкий флінт (ЛФ); флінт (Ф); важкий флінт (ТФ); надважкий флінт (СТФ); особливий (з особливим ходом дисперсії) флінт (ОФ).

Звичайне оптичне безбарвне скло зберігає свою прозорість при отриманні дози γ -радіації до 10^5 Р. Такі стекла мають нумерацію марок від 1 до 99.

Оптичне безбарвне скло відповідно до Держстандарту виготовляють трьох серій. Звичайні стекла мають нумерацію марок від 1 до 99. Стекла серії 100 (101–199) — аналоги звичайних стекол, але не темніють під дією іонізуючого випромінювання на порядок вище (10^6 Р). Так само і стекла серії 200 (201–299) — відповідно на 2 порядки вище (10^7 Р).

Показники якості оптичних безбарвних стекол. Відповідно до ДСТУ оптичне безбарвне неорганічне скло нормується по наступних параметрах:

- показнику заломлення;
- коефіцієнту дисперсії;
- оптичної однорідності;
- радіаційно-оптичної стійкості (стекла серії 100, 200);
- показнику ослаблення ε ;
- безсвільності; пузирності.

Показник ослаблення ε є величина, зворотна відстані, на якому потік випромінювання від джерела типу А (електричної лампи накаливання при колірній температурі тіла розжарення 2850 ± 50 К) послабляється в результаті поглинання у склі в 10 разів. На підставі закону Ламберта-Бера-Бугера можна записати:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon x},$$

де I_0 — інтенсивність променя, що падає на скло, I — інтенсивність променя, що подолав дистанцію x (см), ε — показник ослаблення (см^{-1}).

Хімічні властивості скла. В оптичному виробництві встановлено два показники хімічної стійкості:

- стійкість до дії вологої атмосфери;
- стійкість до дії реагентів, що плямують (води, слабкокислих водяних розчинів і т.д.).

2.2. Оптичні стекла з особливими властивостями

Кольорові оптичні стекла застосовують для виготовлення світлофільтрів, що обмежують або послабляють пропускання світла заданого спектрального складу.

Стекла світлорозсіючі (молочні) застосовують для виготовлення деталей, що диффузно розсіюють минаюче або відбите світло. Вони набувають такі властивості завдяки введенню до складу сполук фтору у вигляді кріоліту, кремнефтористого натрію і інших сполук, що забезпечують «глушіння» скла.

Стекла фотохромні оборотно змінюють свою прозорість у видимій частині спектра залежно від величини освітленості і тривалості опромінення. Після

припинення опромінення пропускання скла відновлюється. Застосовують їх для виготовлення світлофільтрів, світлозахисних окулярів і екранів.

Радіаційно-стійкі стекла зберігають свої оптичні властивості під дією радіаційного випромінювання. Більшість звичайних стекол під дією радіації забарвлюються — темніють. На рис. 2.3 наведене фото зразка звичайного віконного скла до і після γ -опромінювання кобальтовою гарматою (Co^{60}).



Рис. 2.3. Фотопластини:

а) до γ -опромінювання; б) після γ -опромінювання.

Спектральні дослідження показали суттєве зниження світло пропускання в усьому діапазоні видимого випромінювання і, особливо, в короткохвильовій області (рис. 2.4), що призвело до коричневого забарвлення.

Стекла оптичні люмінесцуючі активовані неодимом, мають вузькі смуги люмінесценції, причому на смугу 1060 нм доводиться до 80% всієї енергії люмінесценції. Їх використовують для виготовлення активних елементів твердотілих оптичних квантових генераторів з довжинами хвиль 900, 1060, 1300 нм.

Інфрачервоні безкисневі стекла. Найбільш відомі халькогенідні стекла, основними компонентами яких є сульфіді, селеніди або телуриди. Халькогенідні стекла прозорі в інфрачервоній області спектра в діапазоні довжин хвиль від 1 до 17 мкм, мають високу хімічну стійкість, достатню механічну і термічну міцність. Такі безкисневі стекла використовують для виготовлення оптичних деталей, світловодів (волоконних елементів), що працюють в ІЧ області спектра.

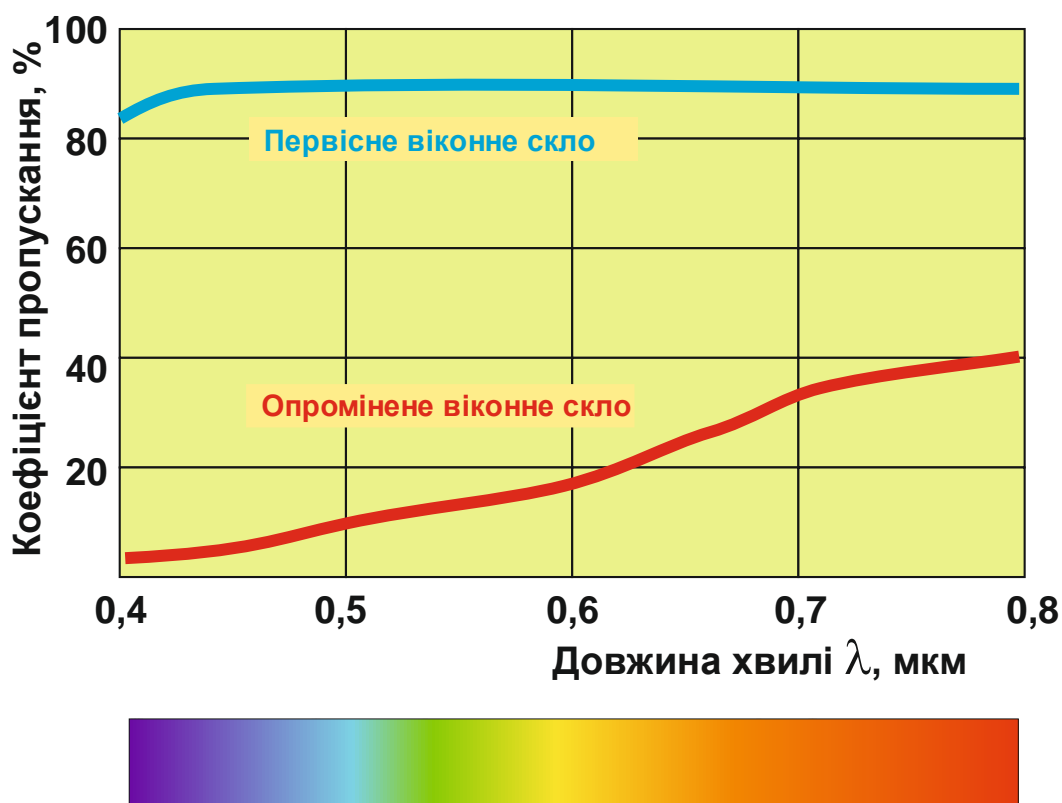


Рис. 2.4. Зміна світлопропускання віконного скла до і після опромінення потужною дозою γ -випромінювання

Скло оптичне кварцове — однокомпонентне силікатне скло на основі кремнезему SiO_2 . Це скло має ряд цінних фізико-хімічних властивостей: прозорість у широкому діапазоні ультрафіолетових, видимих, інфрачервоних хвиль і радіочастот; високу термостійкість; хімічну і радіаційну стійкість; низький коефіцієнт лінійного розширення.

Оптичне кварцове скло застосовують для виготовлення прозорих люків літальних апаратів, куткових відбивачів, призм спектральних приладів, освітлювачів, активних елементів ОКГ, оболонок джерел світла і інших оптичних деталей, що піддаються різким температурним впливам.

Термостійкі ситали з малим або близьким до нуля коефіцієнтом лінійного розширення. Такі ситали застосовують для виготовлення оптичних деталей. Для них не допускається зміна форми поверхні зі зміною температури і робота в світлі, що проходить. Наприклад, для астродзеркал, деталей оптичних гіроскопів, підставок інтерферометрів, для виготовлення деталей типу обтічників, захисних екранів і оглядових люків.

2.3. Особливості технології оптичного скла

Основне завдання при варінні оптичного скла — одержати для даної марки значення показника заломлення і дисперсії, що задані держстандартами. Інше важливе завдання — одержати високий ступінь однорідності оптичного скла.

Діапазон можливого вмісту оксидів в оптичних стеклах представлений в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 — Діапазон можливого вмісту оксидів в оптичних стеклах

Вміст оксидів, %	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	BaO	PbO	ZnO
Середнє	22–65	2–13	1–10	1–7	3–10	–	0–8	0–2	10–40	2–65	3–12
Граничне	75	25	15	10	17	80	20	2	50	80	15

Щоб одержати широку номенклатуру оптичних стекол високої якості застосовують сировинні матеріали у вигляді хімічно чистих реактивів. Замість кварцового піску застосовують жильний кварц. Домішки в сировинних матеріалах збільшують поглинання або забарвлюють скло. Найбільш шкідливими домішками є сполуки заліза, хрому, нікелю, міді. Крім основних компонентів до складу скла із сировинними матеріалами в невеликих кількостях уводять прискорювачі, освітлювачі, знебарвлювачі.

Запитання для самоконтролю до розділу 2

1. Що таке заломлення світла?
2. Що таке дисперсія світла?
3. Якими показниками характеризують оптичні стекла?
4. Опишіть залежність показника заломлення від довжини хвилі.
5. Що таке координатне поле оптичних стекол?
6. Які ви знаєте марки оптичного скла? Охарактеризуйте їх.
7. Якими показниками характеризують якості оптичних безбарвних стекол?
8. Що таке показник ослаблення скла?
9. Опишіть хімічні властивості скла.
10. Які особливості кольорових оптичних стекол?
11. Завдяки яким властивостям молочного скла відбувається розсіювання світла?
12. Поясніть ефект фотохромності стекол.
13. Чим обумовлені властивості радіаційно-стійких стекол?
14. Чим обумовлені властивості оптичних люмінісцентних стекол?
15. Які властивості мають інфрачервоні безкисневі стекла?
16. Як змінюється світлопропускання віконного скла до і після опромінення потужною дозою γ -випромінювання?
17. Опишіть властивості оптичного кварцового скла.
18. Опишіть особливості технології оптичного скла.

Розділ 3. Технічні стекла особливого призначення

1.3.1 Хіміко-лабораторне скло

До лабораторного скла відноситься посуд, прилади і апаратура, що застосовується в лабораторній практиці.

Асортимент виробів з хіміко-лабораторного скла підрозділяється на три групи:

- товстостінний посуд (лійки, циліндри, мензурки, склянки, ексикатори, апарати Кіппа, газометри);
- тонкостінний посуд (склянки, колби, чашки, піпетки, пробірки, бюретки; пікнометри та ін.);
- апарати і прилади (водоструминні насоси, холодильники, дефлегматори, ареометри, крани, газоаналізатори).

Залежно від умов експлуатації, хімічної і термічної стійкості: хіміко-лабораторне скло підрозділяється на наступні типи:

ХС-I - хімічно стійке першого класу;

ХС-II - хімічно стійке другого класу;

ТС - термічно стійке;

ТС-КО - термічно стійке кварцове скло.

Залежно від призначення склади хіміко-лабораторних стекол, як правило, містять знижену кількість лужних оксидів, у той же час у їхні склади входять оксиди B_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , що підвищують хімічну і термічну стійкість (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 — Склади хіміко-лабораторних стекол

Тип скла	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	BaO	Na_2O	K_2O	ZrO_2
Йєнське	75,7	6,8	5,2	1,3	–	3,6	6,2	1,2	–
Цирконієве Ц–32	68,6	–	4,4	6,7	2,5	–	14,7	–	3,1
Сіал	75	7,6	6,2	0,7	–	4	6,5	–	–
Пірекс	81	12	2	0,5	–	–	4,5	–	–

Технологія. Хіміко-лабораторні стекла варять переважно у ванних печах безперервної дії. Горшкові печі застосовують тільки для варіння тугоплавких стекел. Максимальна температура варіння стекел залежно від складу коливається від 1420 до 1680°C (для пірекса).

Характерна риса хіміко-лабораторних стекел — наявність у шихті освітлювачів: As_2O_3 , Sb_2O_3 , азотистих солей і велика кількість зворотного бою.

Вироблення виробів з хіміко-лабораторного скла здійснюється різними методами. Малі вироби виготовляють зі скляної трубки, що служить напівфабрикатом. Тонкостінний посуд — склянки, колби — виробляють на карусельних автоматах. Для виготовлення товстостінних виробів - ексікаторів, кришок до них, ковпаків і ін. — використовують пневматичні преси. Ряд виробів (сулії, склянки з пірексу) виробляють на фідерних напівавтоматах або автоматах. Після вироблення виробу піддають відпалу.

Ряд видів скловиробів після відпалу піддають додатковій обробці: відколювання ковпачків, оплавлення і розгорнення краю, оформлення горла і носика, а також градуювання і маркування.

Ряд виробів (циліндри, мензурки) повинні бути проградувані. Градуювання можна робити двома способами: травленням і нанесенням кліше.

За першим способом виріб покривають розплавленою восковою масою. Далі по воску на вироби наносять відповідні поділки шкали, цифри і написи. Ці позначки потім змочують тонким шаром плавикової кислоти. Потім кислоту змивають водою, а віск гарячою водою.

За другим способом поділки і написи наносять на вироби за допомогою клішевального верстата. Після цього шкалу припудрюють срібною дифузійною фарбою. Для закріплення написів їх піддають обпаленню.

3.2. Термометричне скло

Застосовується для виготовлення рідинних термометрів. Принципова вимога до таких стекел — їх, так звана, низька *термічна післядія*.

При експлуатації термометри періодично то нагріваються, то охолоджуються. Скло, розширившись при нагріванні, при охолодженні вертається до колишнього об'єму з певним запізненням. Це призводить до того, що об'єм

скляної трубки в порівнянні з первісним залишається трохи збільшеним. Але при цьому об'єм ртуті, що заповнює термометр, залишається незмінним. Тому відбувається, так зване, зниження точки нуля, або *депресія точки нуля*.

Зворотна картина спостерігається при довгій експлуатації термометрів. Скло поступово зменшується в об'ємі, внаслідок чого точка нуля підвищується. Підвищення точки нуля називають старінням термометрів, або *віковим підвищенням точки нуля*.

Таким чином, основна вимога до таких стекол — низька термічна післядія, тобто мінімальна схильність до депресії точки нуля і до вікового підвищення точки нуля.

З метою зменшення зсуву точки нуля термометри, призначені для виміру температури вище 200°C, а також всі термометри із ціною поділу 0,2°C і менше піддаються штучному старінню. Цей процес полягає в нагріванні і охолодженні скла за певним режимом і відрізняється від процесу відпалу тим, що старіння здійснюється при більш високій температурі, близької до температури початку розм'якшення скла.

При виборі хімічних складів скла керуються тим, що при експлуатації термометрів зниження і підвищення точки нуля, тобто депресія точки нуля і старіння, були б найменшими. Для цих цілей найбільш придатні малолужні і безлужні склади стекол.

За хімічним складом термометричні стекла можуть бути: висококремнеземисті (кварцові, вікор); боросилікатні (лужні, малолужні і безлужні); свинцевосилікатні. При виготовленні термометрів одержали поширення боросилікатні, мало лужні, безлужні і кварцові стекла.

Поряд із цим термометричні стекла повинні мати підвищену термічну і хімічну стійкість, а також, як і хіміко-лабораторні стекла, не повинні кристалізуватися при термічній обробці на складувальному пальнику. При виготовленні високотемпературних термометрів використовують стекла з високою температурою початку розм'якшення.

Виготовлення термометрів включає досить велику кількість операцій: варіння термометричного і заглушеного скла, виготовлення з них термометрів

склодуним способом, наповнення ртуттю, запаювання, калібрування, контрольнo-вимірyвальні стадії і ін.

3.3. Медичне скло

Медичне скло призначене для зберігання і упакування лікарських засобів, ін'єкційних і бактеріологічних розчинів, а також для виготовлення предметів для догляду за хворими. До медичних стекол відносяться аптекарський посуд, ампули, флакони для антибіотиків і т.п.

Основні вимоги до медичних стекол зводяться до того, щоб вони не взаємодіяли з ліками, що містяться в них. При зберіганні лікарських препаратів не повинна відбуватися зміна їхніх властивостей або виділення яких-небудь осадів. Тому одне з основних вимог — досить висока хімічна стійкість відносно препаратів, що зберігаються в них. При зберіганні в них ліків, що розкладаються під впливом сонячних променів, до скла пред'являються вимоги і по світлозахисних властивостях. Хімічні склади медичних стекол представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 — Хімічні склади медичних стекол

Марка	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
НС-1	73	4,5	4	7	1	8,5	2
НС-2	73	3,5	2,5	7	1	11	2
НС-3	72,8	4,5	6	6,1	0,8	8,1	1,7
АБ-1	73	3	—	7	2,5	14,5	—
МТ (медичне тарне	72,5	2	—	8	2	15,5	—
ОС (жовтогаряче)	73,5	1,5	—	9	0,5	15,5	—
Т-1 (сіал)	74,6	5,7	7,5	0,8	0,2	5	1,5; (+BaO-4,2; Li ₂ O-0,5)

У тих випадках, коли вироби проходять термічну обробку на пальнику, вибирають стекла, що мають малу схильністю до кристалізації.

Медичні вироби виробляють переважно з нейтральних стекол (марок НС–1 і НС–2), з лужного скла (марок АБ–1, МТ) і зі світлозахисного жовтогарячого скла ОС. Хімічні склади стекол і їх фізико-хімічних властивостей наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 — Фізико-хімічні властивості медичних стекол

Марка	Температурний коефіцієнт розширення, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	Температура розм'якшення, $^{\circ}\text{C}$	Термостійкість, $^{\circ}\text{C}$	Хімічна стійкість	
				до 2н. H_2SO_4 втрата, % по масі, $\text{мг}/100 \text{ см}^3$	до 2н. NaOH втрата, % по масі, $\text{мг}/100 \text{ см}^3$
НС–1	70,7	630	160	0,042	26,29
НС–2	77,5	610	150	0,044	24,39
АБ–1	83	590	140	0,068	20,38
МТ	–	–	–	0,093	20,19
ОС	87,5	580	125	0,096	19,35

Не допускається запровадження до складу скла токсичних оксидів, таких, як As_2O_3 , Sb_2O_3 , P_2O_5 і сполук фтору.

Варіння медичних стекол провадять у ванних печах безперервної дії. Температура варіння в середньому $1480\text{--}1520^{\circ}\text{C}$, температура вироблення $1200\text{--}1250^{\circ}\text{C}$. При варінні жовтогарячих стекол у їхню шихту для фарбування вводять сульфат натрію з надлишком відновника (вугілля). При варінні таких стекол у них утворюються сульфіди металів, що забарвлюють скло в жовтогарячий колір. Аптекарський посуд, як правило, виготовляється із притертими пробками.

3.4. Кварцове скло

Відрізняють кварцове скло від всіх інших відомих стекол його винятково високі фізико-хімічні властивості. До таких властивостей варто віднести високу

температуру початку розм'якшення, (більше 1400°C), і термостійкість, що досягає 1000°C, низький температурний коефіцієнт лінійного розширення, рівний

$5,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, високу прозорість в області довжин хвиль 0,2–0,4 мкм, малі діелектричні втрати і незначну електропровідність, а також високу хімічну стійкість у кислотах і воді.

Кварцове скло підрозділяють на непрозоре, прозоре, особливо чисте. З непрозорого кварцового скла звичайно виготовляють різноманітну великогабаритну кислототривку і термостійку апаратуру, використововану в хімічній промисловості, пресують ізолятори високої напруги, витягають труби, ллють вогнетривкі бруси для скловарних печей.

Прозоре кварцове скло, у свою чергу, ділиться на: технічне, оптичне і особливо чисте. З технічного скла виготовляють лабораторний посуд і прилади, застосовувані для хімічного аналізу і у хімічній технології, труби і стрижні, оглядові люки для літальних апаратів, високотемпературних камер і реакторів. Оптичне скло призначають для виготовлення деталей різних оптичних пристроїв, оболонок інтенсивного джерела світла і ін. З особливо чистого кварцового скла виготовляють оптичні світловоди, різні деталі і пристрої для напівпровідникової техніки і радіоелектроніки і ін.

3.5 Електровакуумне скло

До нього відносять оболонки ламп накаливання, люмінесцентних ламп і ламп високоінтенсивних джерел світла, деталі електронно-променевих трубок, оболонки для радіоламп та ін.

Склади стекол для електронної і електровакуумної техніки досить різноманітні. Це багато в чому пояснюється різними вимогами, пропонованими до властивостей стекол у зв'язку зі специфічними умовами їхньої експлуатації.

Стекла, використововані для виготовлення балонів електроламп можуть мати склад: % по масі: SiO_2 — 71,9; Na_2O — 16,1; K_2O — 1; BaO — 2; CaO — 5,5; MgO — 3,5.

Більшу групу становлять стекла, застосовувані для спаювання з металами в приладах електронної техніки. Відмітна риса таких стекол - герметичність їхнього

спаю з металом, що досягається близькістю температурних коефіцієнтів лінійного розширення матеріалів, що спаюють.

Найважливіша характеристика електровакуумних стекол — їхні вакуумні властивості, обумовлені газопроникністю. Підвищена **газопроникність** стекол може з'явитися причиною втрати вакууму в електровакуумних приладах.

Найбільша газопроникність у однокомпонентного кварцового скла, найменша — у багатокомпонентного скла. Електровакуумні стекла, що відносяться до багатокомпонентних стекол, відрізняються надійною газонепроникністю. Їхня газопроникність на порядок менше, ніж кварцового скла, і в декілька разів менше, ніж віконного скла.

3.6. Склоприпої (легкоплавкі стекла)

Склоприпої являють собою легкоплавкі стекла з малою в'язкістю і низьким значенням поверхневого натягу при температурах спаювання від 400 до 600°C. Вони застосовуються для виготовлення спаїв. За допомогою склоприпоїв можна з'єднувати стекла при значно більш низьких температурах, ніж при прямому їхньому спаюванні. При цьому не відбувається деформації стекол, що з'єднуються. Відома велика кількість скло припоїв з коефіцієнтами термічного розширення від 40 до $120 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, так що за їх допомогою можна спаювати практично будь-які стекла.

Склоприпої в основному належать до системи $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, що є склоутворюючою у широкому інтервалі складів. Однак оскільки вологостійкість таких стекол надзвичайно низка, необхідно вводити в їхній склад окис цинку ZnO . Припої системи $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ знаходять технічне застосування шляхом зміни їхнього складу можна одержувати необхідні значення коефіцієнтів термічного розширення. Схильність до кристалізації придушується додаванням кремнезему, і склоприпої, синтезовані в системі $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO-SiO}_2$, найбільше широко поширені в техніці.

3.7. Склокристалічні цементи

Склокристалічні цементи відносяться до категорії склокристалічних матеріалів, що кристалізуються при нагріванні до певної температури. У той час як для звичайних скло припоїв виникнення кристалічної фази небажано, у склокристалічних цементах кристалізація здійснюється цілеспрямовано. Основною перевагою їх є те, що після кристалізації істотно підвищується температура розм'якшення припою, так що після спаювання можна нагрівати виріб майже до тої ж температури, при якій спай був виготовлений.

Такі склади досить міцні, мають вакуумну щільність і гарні діелектричні властивості. Висока міцність спаю допускає більші розходження в коефіцієнтах термічного розширення, ніж при роботі зі звичайними склоприпоями. Склокристалічні цементи можна використовувати для виготовлення спаїв: скло - скло, скло - метал, скло - кераміка і кераміка-кераміка.

Хімічний склад склокристалічних цементів перебуває в наступному діапазоні (мас.%): PbO — 75–82; B₂O₃ — 6,5–12; ZnO — 7–14; Al₂O₃ — 0–3; SiO₂ — 1,5–3; BaO — 0–4; R₂O — 0–1.

Запитання для самоконтролю до розділу 3

1. Опишіть асортимент виробів з хіміко-лабораторного скла?
2. Опишіть типи стекол по експлуатаційним, хімічним властивостей і термічної стійкості.
3. Які особливості технології виготовлення хіміко-лабораторного скла?
4. Термометричне скло. Дипресія точки нуля.
5. Які ви знаєте типи термометричного стекла за складом?
6. Які основні вимоги до медичних стекол?
7. Які фізико-хімічні властивості характерні для медичних стекол?
8. Які унікальні властивості має кварцове скло?
9. Опишіть властивості електровакуумного скла.
10. Чим пояснюється газопроникність електровакуумних стекол?
11. Що таке склоприпої (легкоплавкі стекла) та де вони застосовуються?
12. Що таке склокристалічні цементи?

Розділ 4 Зміцнене скло

4.1 Методи зміцнення скла

4.1.1. Фізико-хімічні методи зміцнення

Міцність скла визначається поверхневими дефектами. Існують два принципово різних способи боротьби з ними — підвищення якості поверхні та створення у поверхневому шарі залишкових стискаючих напружень.

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.

Підвищення якості поверхні. Сутність методу зводиться до зменшення кількості і глибини поверхневих мікротріщин і (або) збільшенню радіуса кривизни їхніх вершин.

Механічне полірування. Механічно поліроване скло (МПС), отримане шляхом шліфування і полірування, має міцність 50–150 МПа.

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.

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).

Хімічне полірування. При травленні у водяних розчинах фтористоводневої кислоти (HF) міцність скла підвищується до 200–400 МПа.

Механізм зміцнення скла полягає у збільшенні радіуса закруглення вістря тріщини. Також травильний розчин проникає в мікротріщину дуже повільно і тому травлення також викликає ефект вирівнювання поверхні.

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.

Створення залишкових стискаючих напружень. Створення в поверхневих шарах стискаючого напруження приводить до виникнення у внутрішніх шарах розтягуючого напруження, при цьому незмінно повинне виконуватися умова їхньої інтегральної рівноваги

Зміна ТКЛР поверхневого шару. 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.

Емалювання. Відповідно до цього способу тонкі шари скла з низьким ТКЛР накладаються на скло з більш високим ТКЛР, і при охолодженні такого «сандвіча» у поверхневих шарах утворюються стискаючі напруження. Вдається одержати матеріал з міцністю 400–450 МПа. Метод емалювання скла з метою зміцнення знаходить досить обмежене застосування — виникають складності при його реалізації на великогабаритних виробках, виробках складної форми і змінної товщини; небажаними залишаються явища відшаровування, появи геометричних і оптичних перекручувань.

Вилуговування. Метод заснований на використанні різниць між ТКЛР збагаченого кремнеземом поверхневого шару скла і ТКЛР його іншої частини. Вилуговування поверхневого шару й, як наслідок, зниження його ТКЛР досягається обробкою скла при високих температурах в атмосфері кислих газів (SO_2 , SO_3), в розчинах мінеральних кислот, у розплавах сульфуровмістних солей ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, NaHSO_4 , KHSO_4). Із цією же метою можуть бути використані газоподібний HCl .

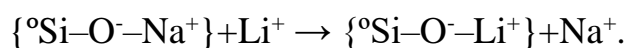
Схематично процес протікає в такий спосіб:



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, сильною кородуючою дією реагентів на чорні і кольорові метали, а також екологічними обмеженнями.

Високотемпературний іонний обмін. Аналогічний ефект досягається при заміщенні у поверхневому шарі скла іонів натрію на іони літію із зовнішнього джерела при температурі вище температури склування:



В результаті протікання реакції у поверхневому шарі натрієвого скла утвориться літієве скло з більш низьким ТКЛР.

Ступінь зміцнення сильно залежить від хімічного складу скла. Особливо ефективно його використання для зміцнення алюмосилікатних стекол; утворення алюмосилікату літію призводить до підвищення міцності до 500 МПа. Метод не знайшов практичної реалізації: він вимагає застосування дорогих солей літію, нагрівання скла вище T_g , що призводить до зміни геометричних і оптичних параметрів.

4.1.2. Термічні методи зміцнення скла

Термічна кристалізація. Будь-яке багатокомпонентне силікатне скло перебуває у термодинамічно нестійкому стані, внаслідок чого можна розраховувати на зміну його будови при нагріванні. 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 аналогічному 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 850–950°C приводить до підвищення механічної міцності до 500–700 МПа.

Метод передбачає використання спеціальних стекол. Промислові листові стекла даним методом не зміцнюються. Навіть при використанні спеціальних

стекло він важко реалізований, що в основному обумовлено погіршенням оптичних властивостей.

Загартування. При швидкому охолодженні розм'якшеного скла спочатку твердіють зовнішні шари, у той час як у внутрішніх шарах зберігається висока температура. 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 загартування в кремнійорганічних рідинах підвищує ступінь загартування у 2–3 рази.

Технологія повітряно-струменевого загартування в наш час є найбільш освоєною і широко застосовується. Ефективність повітряно-струменевого загартування знижується зі зменшенням товщини і ТКЛР скла. У ряді випадків цей спосіб не вдається реалізувати при зміцненні виробів складної форми і змінної товщини через труднощі, що пов'язані з рівномірністю охолодження. Неприятливе розташування напружень може викликати зниження міцності. З ростом інтенсивності повітряно-струменевого охолодження спостерігається погіршення оптичних властивостей (поява «гартівних плям») і зниження стабільності механічних параметрів по полю скловиробу.

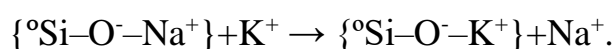
Застосування загартованого скла у техніці обмежено погіршенням його оптичних і поляризаційно-оптичних властивостей. Ця обставина практично повністю виключає можливість використання загартування для зміцнення виробів прецизійної оптики.

Особливо слід зазначити існування деякої ймовірності саморуйнування загартованого скла, 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 ризати, свердлити, піддавати додатковій механічній обробці.

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 літературі він відомий також під назвами низькотемпературного іонного обміну і хімічного загартування.

При обробці поверхонь скла, що містить іони натрію, у розплаві нітрату калію при температурі нижче T_g на поверхнях, що контактують з розплавом KNO_3 утворюються стискаючі напруження за рахунок перебігу реакції:



В результаті такої обробки міцність може підвищитись у 5–6 разів.

4.1.3. Загартування і термозміцнення

У сучасній технології ці два терміни позначають спеціальну термічну обробку скла, що має метою одержання кращого рівня механічної міцності і опірності термоудару.

Спочатку скло нагрівають до температури трохи вище T_g , а потім дуже швидко (загартування) або ж досить повільно (термозміцнення) охолоджують. Підсумком цього процесу є поява на поверхні скла стискаючих напружень.

Фізика обох процесів подібна. Загартування також може бути названо термозміцненням. При загартуванні термічний вплив більш радикальний, при термозміцненні — м'якше. Термозміцнення може бути названо «легким» або частковим загартуванням.

Загартоване скло пручається механічним і термічним ударам раз у п'ять разів краще, ніж звичайне скло, термозміцнене — відповідно разів у два. Загартоване скло не підлягає механічній обробці. Тому механічна обробка повинна виконуватися до процесу загартовування. Загартовані стекла можуть застосовуватися при виробництві склопакетів або ламінованих стекол.

Загартоване скло розбивається на дрібні фрагменти без гострих кутів, що виключає можливість одержати серйозне поранення. Термозміцнене скло

розбивається на фрагменти кілька більших розмірів, ніж загартоване скло. Їхня здатність травмувати вище. Однак термозміцнене скло має кращу рівномірність поверхні, і менше оптичних перекручувань у порівнянні із загартованим склом (особливо це важливо при застосуванні скла у фасадах з високим ступенем віддзеркалення).

Фізичний зміст зміцнення стекол методом створення поверхневого попередньо напруженого стислого шару може бути проілюстрований у такий спосіб. Руйнування виробу зі скла по більшій частині відбувається при впливі статичного і динамічного навантаження, зосередженого в певній середній частині деякої скляної стінки. Це може бути оболонка порожнистого виробу або переріз конструкційного виробу з листового скла. Спрощена геометрична і фізична модель такого навантаження може бути представлена на рис. 12, де $\sigma_{\text{крит}}$ — максимальне напруження розтягнення.

Плоско-паралельна балка зі скла перебуває на двох опорах, і в середній частині протилежної сторони на неї діє точкове навантаження F (рис. 4.1, а).

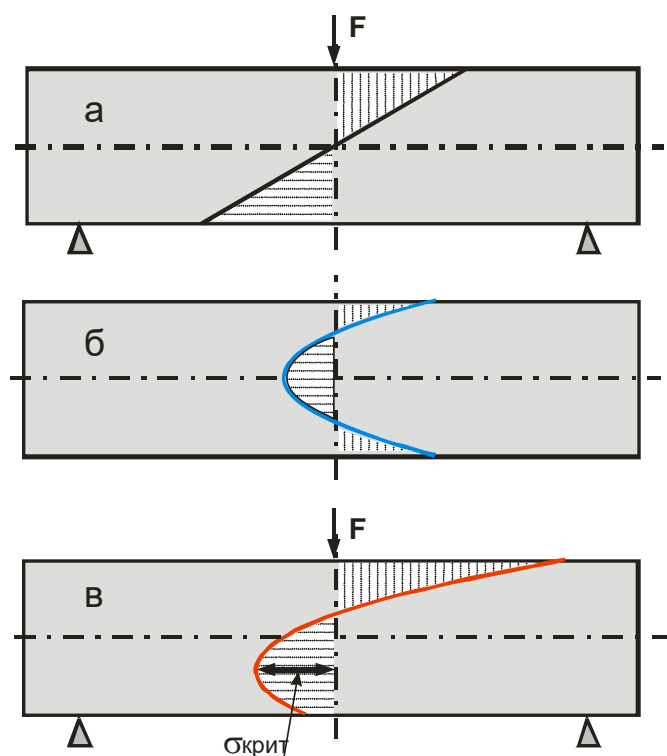


Рис. 4.1. Схема розподілу напружень всередині листа загартованого скла:

- а — епюра напружень від прикладеної сили F ;
- б — термічні напруження; в — результуюча крива.

Епюра виникаючих напруг представлена прямою лінією. Максимальне напруження стиску перебуває на верхній поверхні, розтягнення — на нижній. У середньому рівні напруження відсутні. Скло працює на розтягнення в багато разів гірше, ніж на стиск. Тому руйнування відбудеться на нижній розтягнутій поверхні.

Якщо попередньо зробити загартування (або термозміцнення) такої балки, то поверхневі зони будуть зберігати залишкові напруження стиску, а внутрішня зона — розтягнення (рис. 4.1, б). Поява напружень розтягнення в середній зоні, природно в припустимих межах, не привносить ризику. По-перше ці напруження розтягнення істотно нижче напружень стиску на поверхнях. По-друге, і це головне, у внутрішній частині скла немає поверхневих дефектів, які послабляють скло на поверхні.

Тепер, якщо до такої попередньо напруженої балки прикласти попереднє зусилля F , то відбудеться додавання напруг. Результуюча епюра показана на рис. 35, в.

У верхній частині поперечного перерізу балки відбудеться додавання напружень стиску. При цьому максимум такої суми обов'язково буде на верхній поверхні. Але ризику руйнування не буде, тому що скло «не боїться» стиску.

У нижній частині перетину балки при накладенні зростаючого зусилля F залишкові напруження стиску починають нейтралізовуватися створюваними напруженнями розтягнення. У якийсь момент на нижній поверхні зникнуть усякі напруження. При подальшому зростанні навантаження F нижня частина перетину балки буде перебувати вже повністю під дією напруження розтягнення. При цьому критичне напруження $\sigma_{крит}$, що відповідає максимальному напруженню розтягнення і яке при досягненні певної величини може викликати руйнування виробу, може перебувати на деякому віддаленні від нижньої поверхні, як це показано на рис.4.1, в. И це буде бажаний варіант, тому що у внутрішній зоні відсутні дефекти і скло краще працює на розтягнення. Цей варіант досягається при так званому загартуванні скла. Руйнування відбудеться при більших навантаженнях і вибухоподібно. Детонація призведе до фрагментації виробу на дрібні осколки, що не травмують.

Якщо скло було піддано так званому термозміцненню, то картина напружень буде трохи іншою. Більш «м'який» термічний вплив (часткове загартування) обумовить більше пологий хід кривої залишкових напруг. При цьому координата критичного напруження розтягнення $\sigma_{крит}$ може перебувати на нижній поверхні. Наявність поверхневих дефектів обумовить руйнування при менших навантаженнях. І при цьому механізм руйнування буде приблизно такий же, як у випадку звичайного скла, з тією лише різницею, що фактична міцність буде разів у два вище. На рис. 4.2 для порівняння показані епюри напружень для двох варіантів: а — загартоване скло; б — термозміцнене скло.

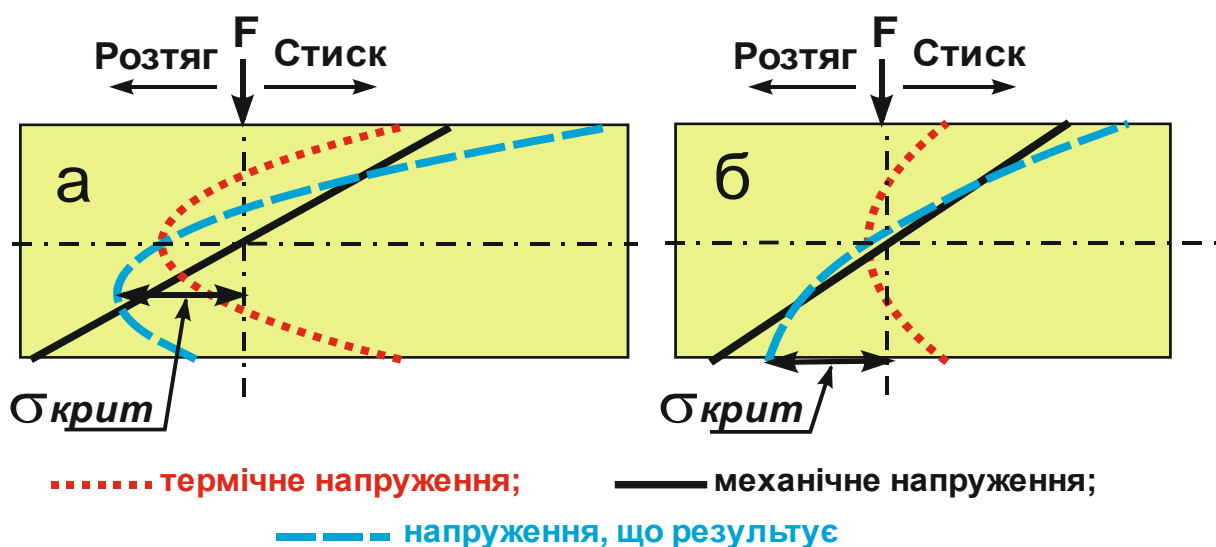


Рис. 4.2. Порівняння епюр напружень у загартованому (а) і термозміцненому склі (б)

Напівзагартоване скло при руйнуванні утворює уламки подовженої форми, загартоване — дрібні округлені уламки з неріжучими гранями і сильно загартоване — дрібні осколки лускатої і порошкоподібної форми.

Загартування в повітряному середовищі стекол, що мають малу товщину (менш 5 мм) і (або) низький коефіцієнт термічного розширення, — неефективне. У цьому випадку загартування раціонально здійснювати в рідких середовищах для збільшення коефіцієнта тепловіддачі, наприклад, у маслах, що мають високу температуру спалаху. Розроблено способи загартування скла в кремнійорганічних рідинах.

Загартування провадиться шляхом занурення скла, нагрітого майже до температури розм'якшення, у ванну, наповнену кремнійорганічною рідиною, попередньо нагрітої до 200°C. При загартуванні скла товщиною 3 і 6 мм досягається міцність на вигин 550–570 МПа, що в 10–11 разів перевищує міцність скла до загартування.

Така висока міцність пояснюється одночасною сприятливою дією гартівних напружень і кремнійорганічного, $[\text{SiO}_2]$ полімеру, що утвориться в момент загартування і що «заліковує» мікротріщини на поверхні скла.

Якщо скло, зміцнене загартуванням у кремнійорганічних рідинах, піддати травленню в плавиковій кислоті, то міцність його підвищується до 1000 і більше МПа за рахунок видалення дефектів з поверхні. У процесі служби міцність травлених стекол знижується до меж загартованого скла.

4.2. Бронескло

Прозора броня (бронескло), виготовляється зі звичайних стекол по одній із двох існуючих технологій — **заливної** або **плівкової**. Стекла попередньо мають бути зміцнені загартуванням або іонно-обмінним способом.

Заливна технологія здійснюється шляхом заливання акрилової сполуки між листами скла, що потім отверджується під дією ультрафіолетових променів.

Плівкова технологія здійснюється шляхом заготівлі пакету: скло–плівка–скло. Плівка — полівінілбутиральна. Цей пакет надходить в автоклав і там «спікається». Під високим тиском і температурою плівка між шарами скла розплавляється, а її молекули, проникаючи в загальну структуру з окремих пластин, утворює абсолютно прозорий монолітний блок. Його структура здатна зупинити кулю сучасної потужної зброї — куля в ньому просто застряє, розплющується і відскакує.

Для виготовлення куленепробивного скла використовуються плоскі або гнуті поліровані заготівки товщиною від 5 до 10 мм. Як склеюючий матеріал використовується полівінілбутиральна плівка. Потім на внутрішню поверхню скла наклеюється плівка, що захищає від поразки вторинними осколками скла. Таким чином, отримується не тільки надзвичайно міцне, але і безосколкове скло.

Захисна плівка має дуже високу міцність до поперечного розтягання. При нанесенні на скло вона надає йому властивість дуже сильно послабляти поперечні до поверхні скла деформації, у тому числі мікроколивання. При виникненні навіть малого поперечного відхилення в'язка полімерна плівка швидко повертає скло (забезпечуючи пружні деформації) до звичайного положення. Досить сильний удар може відхилити скло із плівкою від недеформованого положення на відстань, необхідну для того, щоб крихке скло все-таки розбилося. Але при цьому воно залишається на місці, приклеєне до захисної плівки.

Властивості захисної плівки бронескла. Плівка запобігає влученню осколків у приміщенні навіть коли скло все-таки розбивається (тому захисна плівка наноситься на броньовані вікна з тильної сторони).

Плівка забезпечує захист від проникнення — збереження цілісності вікна (навіть після розбивання) запобігає влученню зловмисника усередину приміщення, забезпечуючи захист аналогічний решіткам;

При використанні бронестекол практично повністю виключається можливість прослуховування шляхом зняття звукових коливань зі скла спеціальною апаратурою.

Броньоване скло забезпечує шумоізоляцію (звук потрапляє в приміщення через вікно за рахунок механічних коливань скла, що ретранслює зовнішній шум).

Запитання для самоконтролю до розділу 4

1. Які фактори впливають на міцність скла?
2. Які ви знаєте способи підвищення якості поверхні при зміцненні скла?
3. З якою метою створюють залишкові стискаючі напруження на поверхні скла?
4. Яким чином відбувається зміна ТКЛР поверхневого шару скла?
5. З якою метою використовують емалювання для зміцнення скла?
6. Як виконують вилуговування поверхневого шару скла?
7. Опишіть механізм високотемпературного іонного обміну.
8. Які термічні методи використовують для зміцнення скла?
9. Що таке термічна кристалізація скла?

10. Опишіть особливості технології загартування скла.
11. Що таке іонне зміцнення скла? З якою метою його застосовують?
12. Охарактеризуйте фізичний зміст зміцнення стекол методом створення поверхневого попередньо напруженого стислого шару.
13. Опишіть технологію виготовлення бронескла.
14. Охарактеризуйте властивості захисної плівки бронескла.
15. Чим зумовлені шумозахисні властивості скла?

Розділ 5. Піноскло

Піносклом називається ізоляційно-монтажний і ізоляційно-будівельний матеріал, одержуваний спіканням суміші скляного порошку з газоутворювачами. Від звичайних теплоізоляційних матеріалів піноскло відрізняється високою механічною міцністю, волого-, паро- і газонепроникністю, негорючістю, морозостійкістю і довговічністю. Воно легко піддається механічній обробці: піноскло можна пиляти, свердлити, обточувати, вбивати в нього цвяхи.

Високі фізико-хімічні властивості піноскла визначають широке використання його в ряді галузей народного господарства, а також у житловому і промисловому будівництві, зокрема при зведенні висотних будинків.

Унікальна сукупність властивостей спіненого скла дозволяє досить широко використовувати цей матеріал, головним чином в будівництві і житлово-комунальному комплексі як універсальний теплоізоляційний матеріал, а також в сільському господарстві, енергетиці, машинобудуванні, хімічній і нафтохімічній галузях, харчовому, паперовому, фармацевтичному та інших виробництвах. Він може ефективно застосовуватися навіть там, де застосування інших теплоізоляційних матеріалів ускладнене, малоефективне або навіть неможливе.

На відміну від традиційних теплоізоляційних матеріалів (газобетону, пінопластів), піноскло відзначається відмінними монтажно-конструкційними властивостями: легко обробляється ріжучими інструментами, свердлиться, прибивається цвяхами, клеїться, добре штукатуриться, поєднується з алюмосилікатними в'язучими (цементними, вапняно-цементними розчинами).

Піноскло дозволяє зменшити витрати на теплоізоляцію, збільшити корисний об'єм приміщення, знизити навантаження на фундамент і несучі конструкції, підвищити безпеку житла.

Піноскло є екологічно чистим матеріалом, воно не виділяє ніяких шкідливих речовин, навіть при нагріванні, що не притаманне для інших утеплювачів. Застосування піноскла дозволяє відмовитися від екологічно небезпечних теплоізоляційних матеріалів, наприклад, азбесту, або екологічно шкідливого і пожеже-небезпечного пінопласту.

Піноскло — це матеріал, хімічний склад якого аналогічний звичайному склу. Виготовляється шляхом спінювання скляної маси. Його використовують для утеплення та звукоізоляції житлових та промислових будівель.

Піноскло виготовляється у вигляді формованих виробів і гранул. В усіх випадках основною сировиною виступає готове скло — бій пляшкового, віконного та інших видів. Таким чином, крім виробництва теплоізолятора, відбувається ще і процес утилізації частини твердих побутових відходів.

Формовані вироби може поставлятися у вигляді блоків, плит, шкаралупи.

Блочне (плиткове) піноскло має структуру із замкнутими комірками. Цей матеріал оптимально підходить для теплоізоляції фасадів, цоколів, відмоствків фундаментів, стін, міжповерхових перекриттів, трубопроводів. Він витримує навіть суворі умови експлуатації. А оскільки утеплювач не дає усадки, то його використовують і як основний будівельний матеріал. Плити мають розмір 450×600 мм, а товщина складає від 60 до 120 мм.

Гранульоване піноскло це може бути у вигляді крихти, піску, щебеню (або гравію). Відрізняється не тільки технологією виробництва, але і сферою застосування цих утеплювачів:

Технічні характеристики: щільність — не більше 200 кг/м³, діапазон робочих температур — від -260 °С до +485 °С; теплопровідність — 0,07 Вт/(м·К); межа міцності при стисканні — не менше 0,7 МПа; водопоглинання — не більше 5% за об'ємом; шумопоглинання — не менше 56 Дб.

5.1. Фізико-хімічні властивості і будова піноскла

Піноскло є грубо дисперсною системою, газоподібна дисперсна фаза якої розподілена в меншому за об'ємом дисперсійному середовищу — скломасі. Газова фаза в піносклі займає 80–95%, а склоподібна — відповідно 20–5% об'єму. Залежно від хімічного складу застосовуваних газоутворювачів у газовій фазі піноскла можуть утримуватися: вуглекислий газ, окис вуглецю, сірчистий газ, сірководень, пари води, кисень, азот. Хімічний склад склоподібної фази практично той же, що і вихідного скляного порошку.

Розміри і кількість пор. Рівномірна дрібнопориста структура піноскла обумовлює його порівняно високу механічну міцність і, що особливо важливо,

малу теплопровідність, тому що передача тепла конвекцією стає менш інтенсивною зі зниженням діаметра пор ізоляційного матеріалу. Піноскло, виготовлене у виробничих умовах, звичайно має пори діаметром від 0,1 до 3–5 мм.

Механічна міцність. На відміну від інших теплоізоляційних матеріалів, піноскло при малому коефіцієнті теплопровідності має високу, механічну міцність. Межа міцності при стиску коливається від 0,8 до 15 МПа і залежить головним чином від об'ємної маси піноскла.

Водопоглинання піноскла залежить тільки від характеру його пор і тим суттєвіше, чим більше в ньому сполучених пор. Водопоглинення піноскла із замкнутими порами становить 6–9% по об'єму, тому що волога адсорбується тільки поверхнею зразка.

Морозостійкість. Піноскло, будучи матеріалом негігроскопічним і механічно міцним, з успіхом протистоїть попереминому заморожуванню і відтаванню. Водонасичені зразки витримують 50 циклів попереминого заморожування при -30°C і відтавання при $15\text{--}20^{\circ}\text{C}$.

5.2. Моделювання процесів спінювання

У якості шихти була використана усереднена суміш високодисперсних порошків скла (листового) і антрациту. Кількість антрациту в шихті — 1,8%. Спінювання шихти здійснювалося в сталевих кюветах кубічної форми розміром $55\times 55\times 55$ мм. Перед експериментом, для запобігання налипання піноскла до металеві поверхні форми, останні зсередини обмазувалися каоліновою суспензією і висушувалися. Шихта з добавкою засипалася в форму. Далі закрита кришкою форма поміщалася в лабораторну муфельну піч. Піч попередньо виводилася на заданий температурний режим.

Для встановлення часового режиму спінювання був проведений такий експеримент. Форма, що заповнюється щораз однаковою кількістю шихти, витримується в муфельній печі, нагрітій до 860°C . Тривалість витримки складає: 5, 10, 15, 20, 25 і 30 хвилин.

На рис. 5.1 показана кінетика спінювання скла при такому дослідженні. На рисунку подані сканокопії середнього вертикального перетину отриманих зразків для кожної тривалості витримки. На графіку показана залежність висоти зразка, а також прогнозована об'ємна маса піноскла в залежності від тривалості витримки для поточних значень температур.

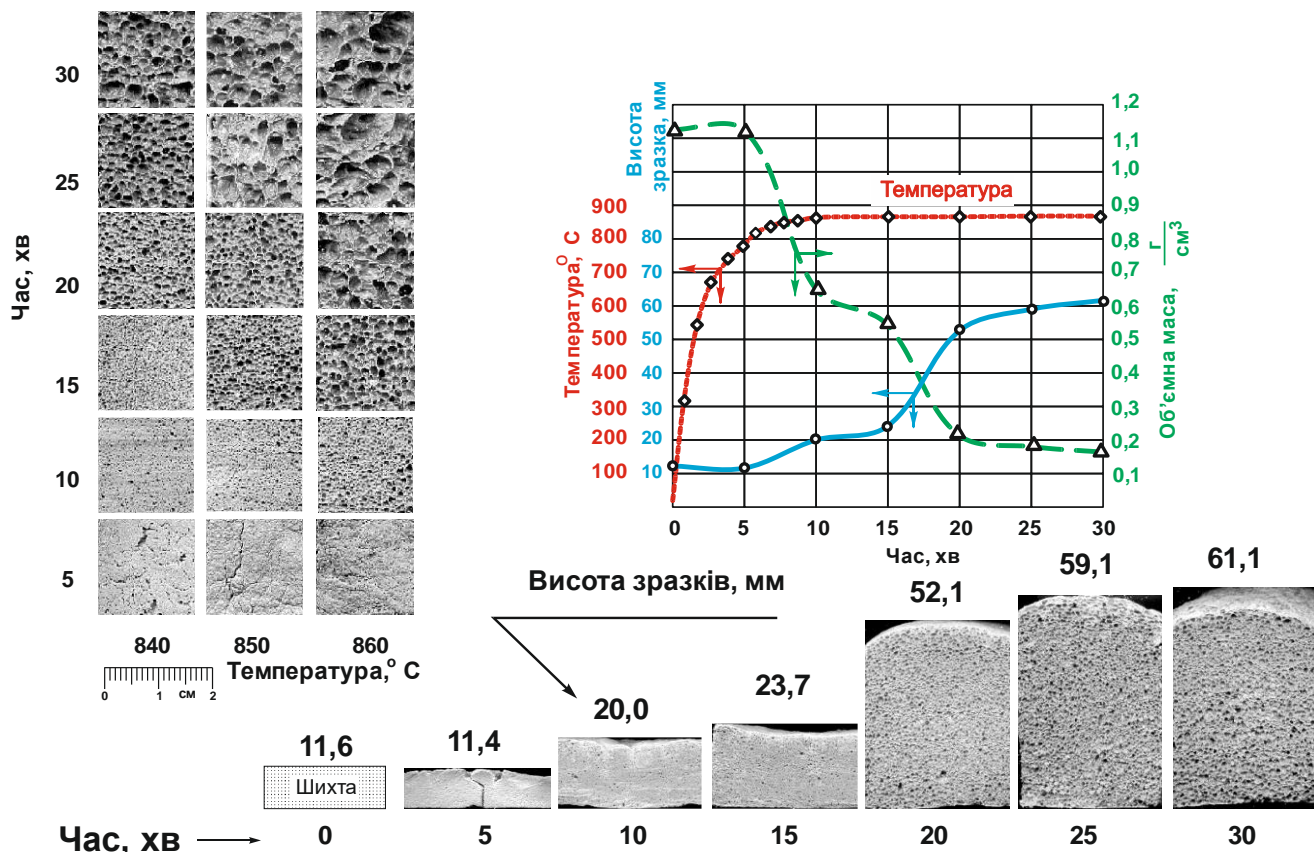


Рис. 5.1. Залежність структури пор, висоти і об'ємної маси дослідного зразка піноскла від температури і тривалості витримки

Як слідує з результатів досліджень, через 5 хвилин спостерігається усадка шихти з утворенням моноліту. Після цього, починаючи з 10-ої хвилини, спостерігається спінювання, що бурхливо розвивається після 15-ої хвилини. Потім темп спінювання сповільнюється. Можна вважати, що до 30-ої хвилини висота зразка досягає свого максимального значення. Подальший випал не має сенсу.

Зразок має цілком задовільну коміркову структуру. Прогнозована об'ємна маса зразка знаходиться на прийнятному рівні — $0,19 \text{ г/см}^3$.

Температурні параметри спінювання, встановлені фізико-хімічними методами, не відбивають адекватно реальні параметри, що повинні прийматися для реальних промислових виробів. Дається взнаки масштабний просторово-часовий фактор.

5.3. Промислове виготовлення виробів з піноскла

Головне завдання процесу виготовлення піноскла полягає в одержанні матеріалу, рівномірно пронизаного порами однакового діаметра. Шихта складається з 95–99 % скляного порошку і 1–5% газоутворювача. Застосовують порошок, тонкість помелу якого визначається повним проходженням крізь сита з 2500–6400 отв./см².

Шихту спінують найчастіше при температурі 750–850° С.

Для спінювання застосовуються форми, що складаються з двох половин. Верхня і нижня частини форми однакової глибини мають вигляд усіченої піраміди.

Для усунення прилипання піноскла до металу внутрішня поверхня форми покривається каоліно-азбестовою суспензією, яку можна наносити пензлем або за допомогою пульверизатора.

Після вирівнювання суміші форми закриваються кришками і направляються в тунельну піч спінювання, куди вони заштовхуються гідравлічним штовхачем в тунельну піч через рівні проміжки часу. Цикл штовхання визначається властивостями і складом піноутворюючої суміші, а також розмірами і конструкцією печі спінювання.

Тунельна піч спінювання складається з трьох зон. Перша — зона підігріву і спінювання. Друга — стрімкого охолодження. Третя — стабілізації піни. В пічній установці рольганг, по якому рухаються форми є спільним для всіх трьох зон. Конструкція тунелю для першої і третьої зони ідентичні. В другій зоні тунель відсутній. Форми рухаються на вільному повітрі.

На рис. 5.2 показана конструкція першої і третьої зони печі спінювання.

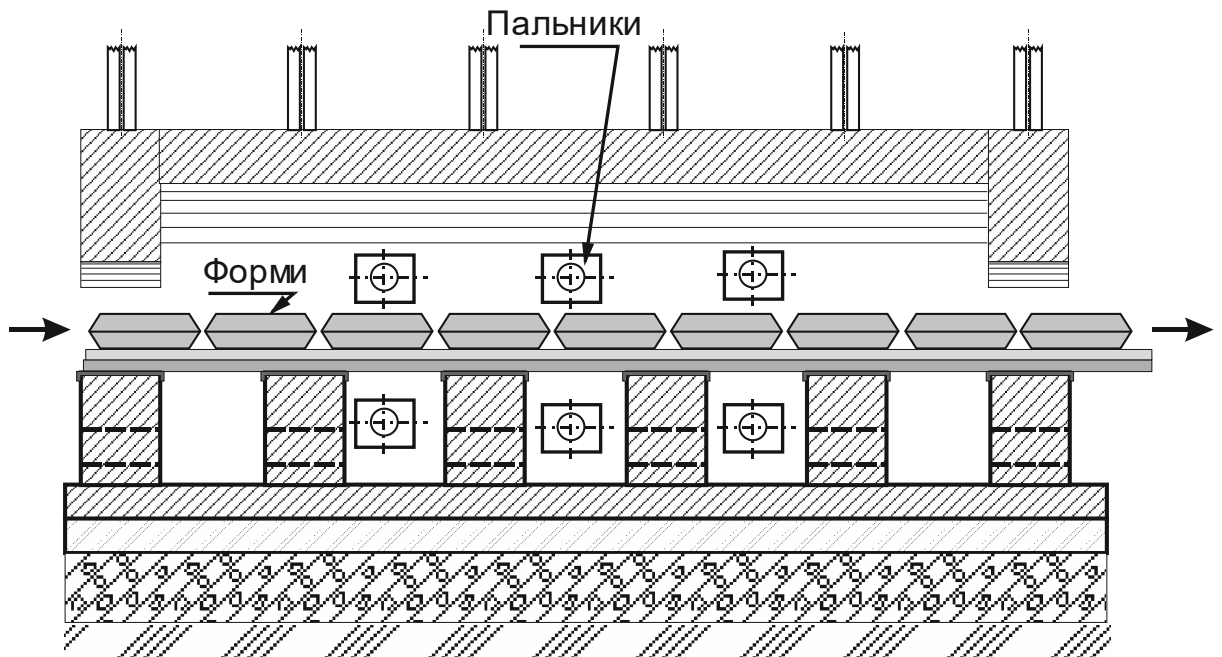


Рис. 5.2. Конструкція першої і третьої зони печі спінювання

Циклограма технологічного процесу спінювання наведена на рис. 5.3.

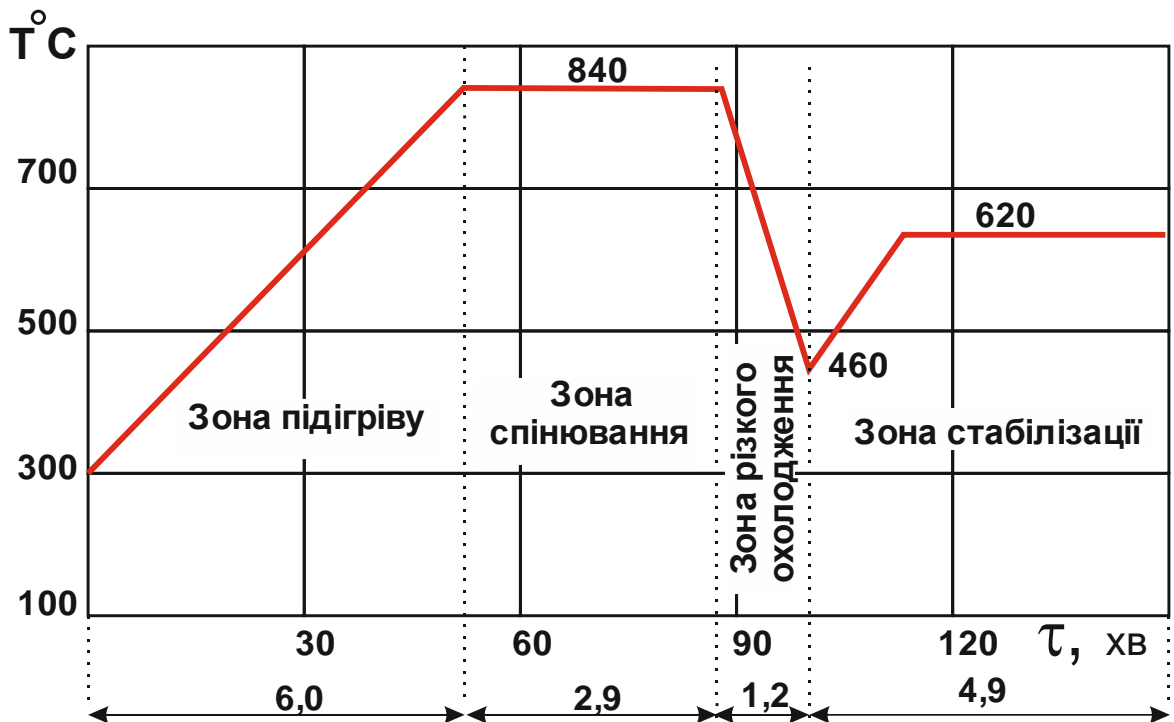


Рис. 5.3. Температурний режим виробництва піноскла

Таким чином, температурний режим вспінювання скла ділять на зону підігріву, вспінювання, різкого охолодження та зони стабілізації.

Запитання для самоконтролю до розділу 5

1. Що таке піноскло?
2. Які властивості характерні для піноскла?
3. Опишіть сферу застосування піноскла.
4. Опишіть технологію виготовлення піноскла.
5. Охарактеризуйте блочне піноскло.
6. Охарактеризуйте гранульоване піноскло.
7. Опишіть фізико-хімічні властивості і будова піноскла.
8. Яка залежить структура пор, висота і об'ємної маси дослідного зразка піноскла від температури і тривалості витримки?
9. Опишіть механічну міцність, водопоглинення та морозостійкість піноскла. виробів з піноскла.
10. Опишіть особливості моделювання процесів спінювання.
11. Опишіть технологію промислового виготовлення виробів з піноскла.
12. Які теплотехнічні агрегати використовуються для виготовлення піноскла?
13. Які особливості температурного режиму виробництва піноскла?

Розділ 6. Стекла для іммобілізації радіоактивних відходів

XX століття знайшло стеклам нове застосування — ізолювати від навколишнього середовища ядерні відходи. Іммобілізація радіонуклідів найбільш ефективно може здійснюватися в склоподібній матриці. Скло — надзвичайно довговічний матеріал внаслідок своєї інертності. Скло прекрасно протистоїть атмосферному впливу, волозі. Серед археологічних знахідок є зразки скла, які датують п'ятим тисячоліттям до нашої ери. Однак вони не піддалися ні корозії, ні ерозії. Композит зі скла і радіонуклідів може бути отриманий у вигляді моноліту в абсолютно безпористому стані. Це також буде сприяти довговічності поховання радіонуклідів.

Вимоги до скла:

- скло повинне бути хімічно стійке;
- скло повинне формувати з радіонуклідами стійкий композит: при сплавленні силікатного розплаву з радіонуклідами має бути хороше змочування розплавом частинок радіонуклідів, тобто хороша адгезія;
- при високотемпературному процесі сплавлення не повинні відбуватися хімічні реакції, що супроводжуються виділенням газоподібних продуктів;
- скло при тривалому впливі іонізуючого випромінювання не повинно втрачати свої первинні властивостей: це головним чином хімічної стійкості. Це означає, що скло має бути радіаційно-хімічно стійким.

Для реалізації останньої вимоги до складу скла повинні вводитися деякі компоненти, які забезпечать таку радіаційно-хімічну стійкість. Можна сформулювати і додаткові (другорядні) вимоги:

- скло повинне синтезуватися (варитися), по можливості з недорогих, (недефіцитних) компонентів;
- температура варіння повинна бути мінімально можливою;
- добавка, що підвищує радіаційну стійкість, повинна бути також недефіцитною.

Останні вимоги сформульовані з урахуванням економічних міркувань і з орієнтацією на багатотоннажне виробництво. Стекла виключно стійкі до дії агресивних середовищ, і там, де метали швидко піддаються корозії і руйнуються,

вони поведуться як інертні матеріали. Скло адже містять речовини в окисної формі. З цієї причини вони не окислюються, як це роблять метали, довговічні і міцні. Стекла привабливі для іммобілізації радіоактивних відходів своєю стійкістю до корозії у водних середовищах, міцністю, малою сприйнятливістю до дії радіації і універсальністю до складів відходів, а значить малою чутливістю до змін хімічного складу матеріалів, що іммобілізуються.

Скло прекрасно утримує в своєму складі майже всі елементи таблиці Менделєєва. У таблиці 5 наведена приблизна розчинність різних елементів в структурі силікатних стекол. Скло, будучи нестехіометричною сполукою, при нагріванні здатне розчиняти, а при подальшому охолодженні міцно утримувати складну суміш продуктів розпаду (нуклідів). Одержуваний продукт має високу хімічну і радіаційну стійкість, є ізотропним, непористим.

Головний недолік скла — його термодинамічна нестійкість, яка проявляється в кристалізації скла під дією високої температури, обумовленої радіоактивним розпадом. Явища кристалізації погіршують початкові властивості продукту, зокрема, зростає швидкість його вилуговування.

Проте, осклування вважають найбільш підходящим методом затвердіння рідких радіоактивних відходів.

Таблиця 6.1 — Межі розчинення елементів в розплавах силікатних стекол

Розчинність, мас.%	Елементи
>25	Al, B, Ca, Cs, K, Na, Pb, Rb, Si, U
15–25	Ba, Fe, La, Li, Mg, Nd, Sr, Zn
5–15	Be, Bi, Cu, F, Ga, Ge, Mn, P, Pr, Pu, Th, Ti, V, Zr
1-5	Am, As, C, Cd, Ce, Cl, Cm, Co, Cr, Dy, Eu, Hf, Mo, Ni, Np, Pm, Re, S, Sb, Se, Sm, Sn, Tc, Te, Tl W, Y
<1	Ag, Au, Br, Hg, I, N, Pd, Pt, Rh, Ru

Перспективність використання скла в якості іммобілізуючої матриці обумовлена:

- високою здатністю включати в свій склад елементи незалежно від заряду і розміру їх атомів;
- стійкістю до радіаційного пошкодження завдяки тому, що їх власний безлад (безпорядок) допускає велику кількість атомних переміщень;
- відносною легкістю і дешевизною виготовлення, оскільки не вимагає складного обладнання;
- відпрацьованістю технології виробництва, лиття, формування та відпалу.

Склади стекел і їх властивості

Для іммобілізації ядерних відходів в основному використовуються два види стекел — боросилікатні і фосфатні (табл.6.2).

Таблиця 6.2 — Склади стекел для іммобілізації с ядерних відходів

Країна	SiO ₂	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Інші продукти, у т.ч продукти розпаду і актиніди
Франція	47,2	–	14,9	4,4	4,1	–	10,6	18,8
США	49,8	–	8,0	4,0	1,0	1,4	8,7	27,1
Англія	47,2	–	16,9	4,8	–	5,3	8,4	17,4
ФРН-Бельгія	52,7	–	13,2	2,7	4,6	2,2	5,9	18,7
РФ	–	52,0	-	19,0	–	–	21,2	7,8
РФ	48,2	–	7,5	2,5	15,5	–	16,1	10,2

Їх точний склад в різних країнах може змінюватися в залежності від складу відходів (табл. 6.3).

Силікатні скла являють собою найбільш вивчений і поширений клас оксидних стекел, що застосовуються для іммобілізації радіоактивних відходів.

Основою силікатних стекол служить оксид-склоутворювач — силіцій(IV) оксид (SiO_2). Оксиди, здатні перебувати в склоподібного стані, наприклад, B_2O_3 , P_2O_5 , складають разом з кремнеземом основу складних за складом стекол.

Таблиця 6.3 — Склад стекол, % по масі

Компонент	Межі вмісту	Боросилікатні стекла			Фосфатні стекла
		AVM	VERA	Fingal	
SiO_2	30–60	42–49	42	40	–
B_2O_3	5–30	13–17	8	9,5	–
P_2O_5	0–60	–	–	–	50–60
Al_2O_3	0–15	5-15	2	–	0–15
Fe_2O_3	0–30	8-11	16	7,5	5-10
Na_2O	0–40	–	4	2	–
Li_2O	0–10	–	8	3	–
CaO-MgO	0-30	–	–	5	–
ZnO	20	16-25	20	20	25–35

Тривимірний каркас, хаотично складений з тетраедрів SiO_4 — структурного елементу кремнезему легко включає в свої порожнечі оксиди, звані модифікаторами.

На рис. 6.4 схематично представлена решітка лужно-боросилікатного скла, що містить радіонукліди. При включенні в скло 10-35% відходів по масі більшість радіонуклідів розчиняється в його структурі, беручи участь в утворенні решітки або переміщаючись всередині неї. У разі перевищення меж розчинності певні елементи будуть утворювати вторинну фазу (дисперсні частинки). Сусідні тетраедри зв'язуються один з іншим іонно-ковалентними зв'язками місткового кисню, інші атоми зазвичай пов'язані в решітці зв'язками немісткового кисню.

Отримувані скла з ядерними відходами, як боросилікатні, так і фосфатні — виключно стійкі. При варінні скла з ядерними відходами склоутворюючі добавки перемішують з радіоактивними відходами. В результаті варіння виходить кінцевий продукт, в основному у вигляді скляної матриці з деякою кількістю

включень тугоплавких сполук, що не розчинилися, або інших малорозчинних компонентів, мікролікваційних утворень, а також і газових бульбашок.

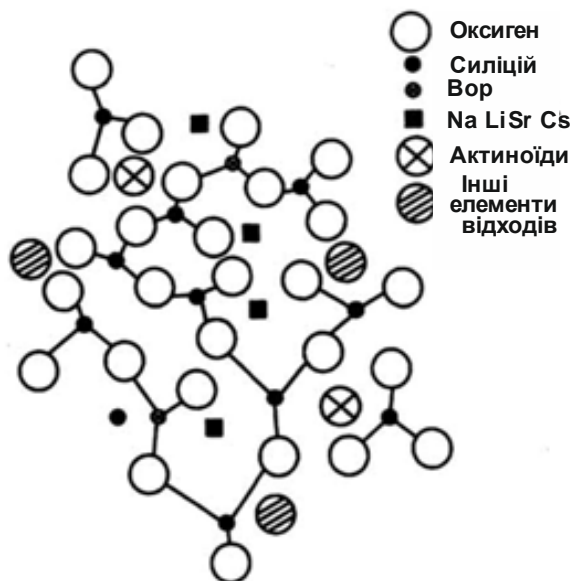


Рис. 6.4. Структура лужноборосилікатного скла, що вміщує радіоактивні відходи

Радіоактивне скло — це не оптичне скло для прецизійних приладів, і не віконне, основна вимога для нього — надійно утримувати радіонукліди. І скло це забезпечує утилізацію радіоактивних відходів в найбільш досяжному майбутньому і прийнятному на сьогоднішній день рівні.

Запитання для самоконтролю до розділу 6

1. Які основні вимоги до скла для іммобілізації радіоактивних відходів?
2. Які додаткові вимоги до скла для іммобілізації радіоактивних відходів?
3. Опишіть властивості стекол для іммобілізації радіоактивних відходів.
4. Які недоліки скла можуть виникнути під дією температури та радіоактивного розпаду?
5. Які межі розчинення елементів в розплавах силікатних стекол?
6. Якими факторами обумовлена перспективність використання скла в якості іммобілізуючої матриці?
7. Які склади стекол використовують для іммобілізації ядерних відходів?
8. Опишіть структуру лужно-боросилікатного скла, що використовується для іммобілізації радіоактивних відходів?

ГЛАВА 2. ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОКРИТТЯ

Одним з найважливіших технологічних матеріалів, що широко застосовується в будівництві, приладобудуванні, спецтехніці, оптиці, електроніці, виробництві лабораторного та побутового посуду, є скло. Однак при всій винятковості цінних властивостей скла, одночасного поєднання деяких властивостей, абсолютно не досяжних для інших матеріалів сучасної техніки, не всі показники властивостей скла і виробів з нього залишаються на бажаному рівні.

Показники багатьох властивостей скловиробів (фізичних, фізико-хімічних, хімічних) вдається досить легко поліпшити шляхом модифікації поверхні такого виробу, тобто нанесенням спеціальних функціональних покриттів.

Під модифікацією поверхні треба розуміти певний механічний, термічний, хімічний і інші впливи (дії) на поверхню виробу зі скла, що призводить до кардинальної зміни експлуатаційних властивостей усього виробу в цілому. При цьому сам поверхневий шар видозмінюється або хімічно, або фізично на дуже невелику глибину: від рівня нанометрів (нанотехнології) до декількох мікрометрів. Нанесення покриттів передбачає створення на поверхні скла плівки, що також призводить до аналогічної зміни експлуатаційних властивостей усього виробу.

Впровадження у поверхневий шар скла модифікуючих елементів або нанесення покриттів дозволяє забезпечити регулювання оптичних властивостей, одержати можливість забарвлення скла в різні кольори, появу абсолютно нових оптичних ефектів, наприклад, люмінесценції, підвищити його експлуатаційні властивості, наприклад механічну міцність. Існують два принципово різних методів модифікації поверхні скла.

Перший метод полягає в нанесенні на поверхню скла функціонального покриття у вигляді плівки, яка через високу адгезію міцно утримується на поверхні скла. Серед широкого розмаїття таких способів перспективним напрямком може бути нанесення плівки методом золь-гель технології. Він не потребує високих температур, складного устаткування, легко керований. При використанні тетраетилоросилану (ТЕОС) така плівка, як споріднена зі склом

субстанція, міцно утримується на склі. В її просторову сітку можуть бути інкорпоровані деякі речовини, що кардинально змінять оптичні властивості.

Другий метод полягає у більш радикальному втручанні в поверхневий шар скловиробу. Йдеться про іонообмінну модифікацію поверхневого шару скла за рахунок дифузії у скло деяких сторонніх іонів з розплавів солей замість іонів натрію. В результаті взаємодифузії змінюється хімічний склад поверхневого шару, і, як наслідок, його будова і фізико-хімічні властивості: оптичні характеристики, забарвлення, напружений стан тощо.

Розділ 7. Класифікація функціональних покриттів по склу

Піролітичне покриття — покриття, отримане шляхом осадження хімічних речовин з розчинів або парів при високих температурах (метод піролізу).

Вакуумне покриття — покриття, отримане шляхом осадження заряджених іонів матеріалу у вакуумі (метод вакуумного напилювання).

Тверде покриття — покриття, стійкість якого до зовнішніх впливів відповідає стійкості скла.

М'яке покриття — покриття, стійкість якого до зовнішніх впливів нижче стійкості скла.

Декоративне покриття — покриття, що надає склу декоративний ефект.

Сонцезахисне покриття — покриття, що характеризується високим коефіцієнтом відбиття в інфрачервоній області спектра, призначене для захисту від надлишкового сонячного випромінювання.

Дзеркальне покриття — покриття, що має високий коефіцієнт відбиття світла, призначене для додання склу дзеркального ефекту.

Антиблікове покриття — покриття, що має низький коефіцієнт відбиття світла, що забезпечує максимальну прозорість скла та відсутність небажаних відблисків від джерел світла.

Низькоемісійне покриття — покриття, що знижує коефіцієнт емісії скла, що дозволяє скоротити втрати тепла через застосування за рахунок зниження теплового випромінювання.

Радіозахисне покриття — покриття, що має малий електричний опір при високих частотах струму, що дозволяє у випадку заземлення захистити приміщення від проникнення електромагнітного випромінювання.

Струмopрoвідне покриття — покриття, що має малий електричний опір постійному та перемінному струму побутової частоти, призначене для електропідігрівання скла при підключенні до джерела струму.

Зміцнююче покриття — покриття, що створює стискаючі напруги в поверхневому шарі, за рахунок чого підвищується міцність скла на вигин.

Фотохромне покриття — покриття, що оборотно змінює свій колір і коефіцієнт пропускання світла під дією сонячного випромінювання.

Електрохромне покриття — покриття, що оборотно змінює свій колір і коефіцієнт пропускання світла під дією електричного струму.

Самоочисне покриття — покриття, з якого під дією дощової води та ультрафіолетового випромінювання видаляються забруднення, що осаджуються на ньому.

Антибактеріальне покриття — покриття, що знижує концентрацію мікроорганізмів на поверхні скла.

Запитання для самоконтролю до розділу 7

1. Яка існує класифікація функціональних покриттів по склу?
2. Що таке піролітичне покриття?
3. Що таке вакуумне покриття?
4. З якою метою наносять на скло сонцезахисне покриття?
5. Що таке антиблікове покриття?
6. Що таке низькоемісійне покриття?
7. Що таке радіозахисне покриття?
8. Що таке струмопровідне покриття?
9. Що таке фотохромне покриття?
10. Що таке електрохромне покриття?
11. Що таке самоочисне покриття?
12. Що таке антибактеріальне покриття?

Розділ 8. Види стекол із плівковими покриттями

Одержання стекол із заданими властивостями шляхом нанесення на їхню поверхню плівкових покриттів новий, перспективний напрямок у скляній промисловості. Одним з його переваг є можливість створювати вироби зі спеціальними властивостями на основі звичайних промислових стекол. Плівкові покриття на склі можуть бути різного хімічного складу. Найбільший інтерес для технічних стекол представляють металеві та оксидно-металеві покриття.

Металеві покриття (плівки). Такі плівки наносять на скло для одержання сонцезахисних, забарвлених і струмопровідних виробів. Найчастіше в цих цілях використовують плівки золота, срібла, нікелю, хрому, а також суміші цих і інших металів. Тонкі шари металів характеризуються порівняно високим пропусканням у видимій області спектра (40–70 %) і високим відбиттям в інфрачервоній частині спектра (60–75 %).

Золоті плівки надають склу у відзеркаленому світлі золотаве забарвлення, у минаючому — зелену. Срібло у відзеркаленому світлі надає срібисто-металевий блиск, а в минаючому світлі, на відміну від інших металів, — блакитний колір. Плівки інших металів переважно забарвлюють скло в сірій колір.

Товщина металевих плівок не перевищує 0,1...0,2 мкм, у більш товстих шарах плівки непрозорі. Як правило, металеві плівки відрізняються низькою механічною міцністю та малою хімічною стійкістю. При тривалому використанні вони стираються з поверхні скла. Для збереження металевих шарів на них наносять захисні прозорі шари більш міцних матеріалів (наприклад, SiO_2 , органічні шари) або (при використанні в заскленні) монтують їх у пакети металевими шарами усередину. Так виготовляють сонце- і теплозахисні пакети з газовим прошарком, причому одне скло в пакеті може бути звичайним.

Металеві шари на склі, як і при виробництві дзеркал, наносять випаровуванням відповідного металу у вакуумі.

Оксидно-металеві плівки. Ці плівки на відміну від металевих у зв'язку з особливою технологією їхнього нанесення мають більшу механічну міцність і хімічну стійкість. Вони міцно закріплюються на поверхні скла, збільшуючи міцність останнього на 20–30 % і більше залежно від умов нанесення. Підвищення

міцності скла обумовлено головним чином захистом його поверхні від корозійного впливу навколишньої атмосфери та вологи, а також заліковуванням мікротріщин, які є центрами руйнування незахищеного скла.

Відповідно до наступного призначення розрізняють наступні види плівок:

- поглинаюче ультрафіолетове випромінювання;
- поглинаюче ту або інша частину видимої області спектра (кольорові, тоновані);
- з високим відбиттям світла у видимій області спектра (напівпрозорі дзеркала);
- затримуючі теплову радіацію сонця (теплозахисні);
- відбиваючі довгохвильову інфрачервону радіацію (тепловідбиваючі);
- струмопровідні;
- такі, що екранують радіохвилі у діапазоні довжин 1–150 см (радіозахисні).

За хімічним складом розрізняють плівки з оксидів олова SnO_2 , індію In_2O_3 , цинку ZnO , заліза Fe_2O_3 , міді CuO , хрому Cr_2O_3 , титану TiO_2 . Ці оксиди модифікують різними домішками для одержання заданих властивостей.

Струмопровідні стекла одержують на основі оксидів олова, індію, цинку та ін. Найчастіше використовують плівки оксиду олова, модифікованого домішками сурми, фосфору, цинку, фтору та інших елементів. Ці плівки прозорі, безбарвні, їх питомий поверхневий опір може бути від 10 Ом/м до $1 \cdot 10^5$ Ом/м і вище, а товщина не перевищує 1 мкм.

Сонцезахисні або теплозахисні стекла одержують шляхом нанесення на поверхню скла плівок оксиду олова з домішкою оксиду сурми. Це скло може бути отримане зі світлопропусканням від 75 до 45 % незалежно від його товщини. Воно має колір від сіро-блакитного до синьо-фіолетового. Пропускання теплової радіації сонячного спектра не залежить від щільності забарвлення та становить 40–50 %. На відміну від теплопоглинаючих стекол, забарвлених у масі, теплозахисні плівкові стекла частково поглинають і частково відбивають теплову радіацію сонячного спектра.

Тепловідбиваючі прозорі безбарвні стекла також одержують на основі плівок оксидів олова. Ці стекла відбивають від 60 до 90 % довгохвильової (λ від 1,5 до 10 мкм) енергії, випромінюваної технічними джерелами тепла, зберігаючи

прозорість для видимого світла в межах 70–80 %. Такі стекла є тепловими екранами та використовуються на підприємствах з інтенсивним виділенням тепла. Крім того, вони використовуються в будівництві в якості теплоізоляційного застосування тому що зменшують приблизно на 50 % втрати тепла через віконні прорізи в порівнянні зі звичайним склом.

Радіозахисні прозорі безбарвні стекла можуть бути отримані на основі оксидів олова, індію та інших металів. Необхідна умова для радіозахисту — низький питомий опір. Такі плівки відбивають більшу частину (до 20–40 %) падаючої на них електромагнітної енергії радіодіапазону (довжини хвиль 1–150 см). Радіозахисні стекла використовують для біологічного захисту від шкідливого випромінювання енергії надвисоких частот (НВЧ).

Кольорові стекла із плівковими покриттями отримані на основі оксидів заліза. Залежно від товщини плівки та концентрації вихідного розчину вони можуть бути забарвлені в солом'яно-жовті, золотавий або червоно-жовтогарячий кольори. При цьому світлопропускання їх змінюється від 75 до 40 %. Ці стекла значно знижують пропускання в ультрафіолетовій області спектра та використовуються як УФ-фільтри. Завдяки красивому фарбуванню та блиску (такі стекла відбивають 35 % видимого світла) вони використовуються і як декоративні. Крім того, стекла із плівками оксидів заліза затримують до 40 % теплової радіації сонця та можуть використовуватися в якості сонцезахисних.

Безбарвні напівпрозорі дзеркала отримані на основі плівок оксиду титану. Ці стекла відбивають до 40 % видимого світла та використовуються як декоративні для архітектурного оздоблення будинків. Всі плівкові оксидні покриття, застосовувані в промисловості, характеризуються високою атмосферостійкістю. Вони не бояться вологи, різких перепадів температур, стійкі в багатьох агресивних середовищах. Міцність на стирання їх така ж, як звичайного скла, а у деяких плівок значно вище, що виправдує їх використання як покриттів, що підвищують механічну міцність скла. Всі оксидно-металеві плівки на склі одержують за однаковою технологією з різних вихідних плівкоутворюючих солей.

Запитання для самоконтролю до розділу 8

1. Які ви знаєте види стекол із плівковими покриттями?
2. З якою метою наносять металеві плівки на скло?
3. Опишіть властивості металевих плівок.
4. Які ви знаєте типи оксидно-металевих плівок за призначенням?
5. Що таке струмопровідні стекла? Назвіть область їх застосування?
6. Опишіть склад сонцезахисних або теплозахисних стекол.
7. Опишіть властивості на область застосування тепловідбиваючих прозорих безбарвних стекол.
8. На основі яких оксидних систем виготовляють радіозахисні прозорі безбарвні стекла?
9. Опишіть властивості безбарвних напівпрозорих дзеркал, отриманих на основі плівок оксиду титану.

Розділ 9. Нанесення функціональних покриттів на скло

9.1. Піролітичне нанесення покриттів

Технологія одержання полягає в наступному: вихідні плівкоутворюючі солі (хлориди, нітрати, ацетати) відповідних металів розчиняють у воді, спирті або іншому розчиннику. Отриманий розчин розпорошують пульверизаторами та у дрібнодисперсному стані наносять на гарячу поверхню скла. На гарячому склі розчинник випаровується, сіль починає взаємодіяти з парами води, вступаючи в реакцію високотемпературного гідролізу. Продуктами цієї реакції є тверді оксиди металів і побічні газоподібні речовини. Оксиди конденсуються на поверхні скла, утворюючи на ній плівку, і частково дифундують у поверхневий шар скла, міцно на ньому закріплюючись.

Цей метод застосовується у двох варіантах. По першому холодне скло або готовий виріб розігрівають до температури, при якій ще не відбувається його деформація, і обробляють плівкоутворюючим розчином. Температура нагрівання залежить від складу скла та становить 600–750 °С. Час нагрівання підбирають таким чином, щоб не допустити деформацію скла. Обробку ведуть у камері плівкоутворення, як правило, з одного боку скла. Оброблене скло видаляють із камери та охолоджують на повітрі або обдувають стисненим повітрям для одержання загартованих виробів.

Велика увага приділяється стану поверхні, для чого скла спеціально відбирають із бездефектною поверхнею, ретельно миють гарячою водою, а якщо поверхня сильно забруднена, то її додатково очищають слабким розчином соляної кислоти. Вимите скло перед надходженням у піч протирають чистою серветкою, змоченою етиловим спиртом.

Для одержання будівельних стекол оксидно-металеві плівки доцільно наносити іншим методом, тобто безпосередньо на гарячу свіжевідформовану поверхню скла в машинах вертикального або горизонтального вироблення (флоат, прокатка).

Піролітичне нанесення покриттів може здійснюватися також і з газової фази. Осадження з газової фази можна визначити як конденсацію газоподібних (пароподібних) елементів або сполук з утворенням твердих осадів. Газова фаза

може мати той же склад, що і покриття. Це звичайний випадок фізичного осадження з газової фази (ФОГФ або PVD-physical vapor deposition), при якому покриття утворюється тільки за рахунок конденсації речовини. До ФОГФ також відносяться процеси термічного вакуумного випару та іонного розпилення матеріалів.

При хімічному осадженні з газової фази (ХОГФ або CVD-chemical vapor deposition) склад газової фази та склад покриття можуть істотно розрізнятися. Леткий склад речовини, що осаджується, надходить до підкладинці, де піддається термічному розкладанню (піролізу) або вступає в хімічні реакції з іншими газами (або парами). При цьому нелеткі продукти реакцій осаджуються на поверхню підкладинці. Осади утворюються в результаті хімічних реакцій, що відбуваються у газовій фазі поблизу від поверхні підкладинці та на самій її поверхні, що трохи ускладнює процес осадження, але робить його набагато більш універсальним і гнучким. Процеси ХОГФ іноді називають реактивним осадженням з газової (парогазової або парової) фази (reactive deposition).

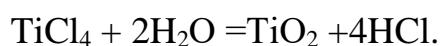
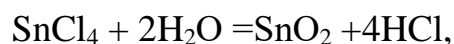
ХОГФ — універсальний і енергетично економічний (відносно ФОГФ) метод атомно-молекулярного формування покриттів шляхом контрольованого осадження речовини у вигляді окремих атомів або молекул з метою одержання плівок з необхідними властивостями (заданої щільності, товщини, орієнтації, складу та ін.).

При ХОГФ матеріал осаджується у вигляді порошку, якщо хімічна реакція утворення його часток у твердому стані протікає тільки в газовій фазі, і у вигляді плівкового покриття, якщо реакція утворення твердих часток матеріалу відбувається на поверхні підкладинці. Очевидно, що для одержання функціональних шарів придатна тільки друга група процесів хімічного осадження з газової фази.

В технології скла таким піролітичним методом наносять на скло функціональні покриття: TiO_2 або SnO_2 . В технології скляної тари (пляшка, банка) це покриття наносять на зовнішню поверхню виробу відразу після його формування. Нанесення провадиться в спеціальних камерах, куди вдуваються пари плівкоутворювальних реагентів. Неодмінна умова: поверхня скла повинна мати температуру не менш 600 °С. У цьому випадку покриття надійно

вживлюється в скло. При цій температурі відбувається дифузійний обмін між поверхнею скла та іонами оксиду олова, при цьому відбувається «заліковування» мікротріщин. Після цього виріб з нанесеним покриттям надходить в піч відпалу. Додатково в печі відпалу відбувається більш повна реакція, що призводить до монолітизації продукту, що наноситься. В технології скляної тари функціональне призначення цього покриття тільки як зміцнююче. В технології листового скла (флоат-скло) нанесення виконується подібним чином перед надходженням стрічки скла в піч відпалу.

Як реагенти використовуються в найпростішому випадку тетрахлориди олова або титану. Хімізм процесу наступний:



Останнім часом використовують органопохідні хлоридів металів, наприклад монобутил-станум-трихлорид $\text{SnCl}_3\text{C}_4\text{H}_9$.

9.2. Вакуумне нанесення покриттів

Катодне розпилення двоелектродним методом. Цей метод (рис.) базується на використанні плазми тліючого розряду у вакуумі. Перед початком процесу з метою видалення реактивних газів у вакуумній камері створюють вакуум до $2 \cdot 10^{-3}$ Па, після чого подають у камеру інертний газ і доводять тиск до робочих значень порядку 1–0,1 Па ($2 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.). Найчастіше використовується аргон. Між катодом (мішенню з матеріалу, що розпорошується) і анодом (як правило тримачем підкладинки, на яку наноситься покриття) прикладається постійна напруга 1–5 кВ. Така величина напруги перевищує потенціал іонізації та напруги пробою, тому з катода емітується достатня кількість вторинних електронів. Ці електрони, рухаючись від катода до анода, зіштовхуються з атомами газу та іонізують їх. В результаті виникає тліючий розряд. Іони інертного газу, що утворюються, бомбардують мішень-катод і вибивають із неї атоми покриття. Останні осаджуються на розташованій поблизу підкладинці.

Катодне розпилення чотириелектродним методом. Його використовують для підвищення продуктивності процесу. При такій схемі (рис.) напруга розряду може бути меншою, а розрядний струм і напруга на мішені регулюються незалежно один від одного. Розряд виникає за рахунок різниці потенціалів між тепловим катодом і анодом, а розпилення відбувається при зіткненні іонів газу з катодом-мішенню, на який подається негативний потенціал. Введення теплового катода, що нагрівається до температури, що забезпечує теплову емісію електронів, дозволяє істотно полегшити утворення плазми, та проводити процес при більш високому вакуумі (0,1 Па), а, отже, забезпечувати кращу чистоту матеріалу, що напилюється. Швидкість осадження становить порядку 1 мкм/хв. Недоліком цього варіанта є помітне нагрівання підкладки, що досягає в ряді випадків 300–500 °С. Катодне розпилення використовують в основному для одержання шарів з металевих матеріалів.

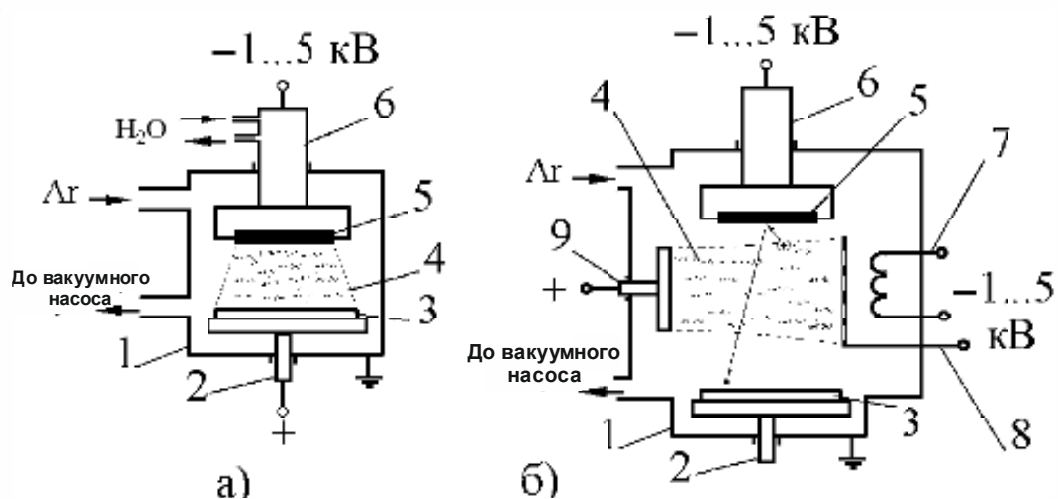


Рис. 9.1. Основні принципові схеми катодного розпилення:

а) двоелектродний метод, б) чотириелектродний метод,

1 — вакуумна камера, 2 — тримач підкладки (у двоелектродному методі також є анодом), 3 — підкладка, 4 — зона плазми тліючого розряду, 5 — мішень (матеріал, що розпилюється), 6 — основний катод, 7 — тепловий катод, 8 — стабілізуючий електрод, 9 — анод.

Магнетронне напилювання. У випадку магнетронного розпилення (рис. 9.2) для підвищення продуктивності процесу на область розряду накладають магнітне поле, що концентрує плазму на мішені-катоді.

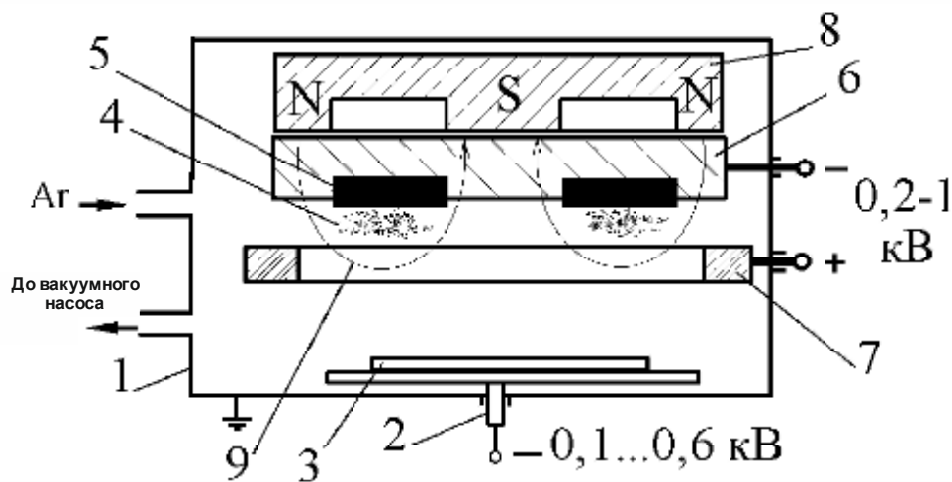


Рис. 9.2. Схема магнетронного розпилення:

1 — вакуумна камера, 2 — тримач підкладки (у двоелектродному методі також є анодом), 3 — підкладка, 4 — зона концентрації плазми тліючого розряду, 5 — матеріал, що розпилюється, 6 — катод, 7 — анод кільцевої або рамкової форми, 8 — магніт, 9 — силові лінії магнітного поля.

Силові лінії магнітного поля спрямовані від одного полюса постійного магніту до іншого. Траєкторії руху електронів розташовуються між місцями входу та виходу силових ліній магнітного поля. У цих місцях і локалізується інтенсивне утворення плазми та протікання процесів розпилення. За рахунок такої локалізації з'являється можливість розпилення не тільки металевих, але і діелектричних і напівпровідникових матеріалів. Метод магнетронного розпилення дозволяє знизити нагрівання підкладки до 100–250 °С і забезпечити швидкість осадження до 1–2 мкм/хв.

Запитання для самоконтролю до розділу 9

1. Опишіть технологію одержання піролітичних покриттів.
2. Які особливості технології холодного способу нанесення плівок на поверхню скла?
3. Які вимоги до поверхні, на яку наноситься плівка?
4. Опишіть особливості гарячого способу нанесення плівки на поверхню скла.
5. Охарактеризуйте особливості хімічного осадження із газової сфери (ХОГФ або CVD-chemical vapor deposition).
6. Які матеріали застосовують для нанесення плівок на поверхню скла піролітичним способом?
7. Як виконується катодне розпилення двоелектродним методом?
8. Як виконується катодне розпилення чотириелектродним методом?
9. Опишіть схему магнетронного напилювання металевих, діелектричних та напівпровідникових матеріалів.

Розділ 10. Енергозберігаюче скло

Енергозберігаюче скло — це поліроване флоат-скло, на поверхню якого нанесене спеціальне покриття з напівпровідникових оксидів металів або кольорових металів.

За рахунок явищ інтерференції та електропровідності скло з таким покриттям відбиває теплове випромінювання в інфрачервоному діапазоні, що дозволяє істотно скоротити тепловтрати приміщення. Оскільки, енергозберігаюче скло *вибірково* пропускає електромагнітне випромінювання, воно набуло також назву *селективного скла*.

Параметр, що характеризує енергозберігаючі властивості скла, є його випромінювальна здатність, під якою розуміють властивість поверхні емітувати довгохвильове (теплове) випромінювання. Запропоноване таке поняття як еміситент. Еміситент поверхні (E) у звичайного скла має числове значення 0,835, а в селективного – вже менш 0,04, що говорить про те, що емісія селективного скла на порядок нижче емісії скла звичайного, звідки така назва енергозберігаючого скла — *низькоемісійне скло*. У холодну погоду низькоемісійне скло відбиває, усередину приміщення тепло від опалювальних приладів, а в літню пору відбиває теплову енергію в довгохвильовому діапазоні сонячного випромінювання назовні, створюючи тим самим відчуття прохолоди та комфорту. Енергозберігаюче покриття низькоемісійного скла, маючи товщину всього в кілька десятків нанометрів, нічим не відрізняється від звичайного прозорого скла візуально, і абсолютно прозоре для ока.

Наразі використовується два типи низькоемісійних покриттів скла: так зване К-скло — тверде покриття, та І-скло — м'яке покриття.

Тверде енергозберігаюче покриття (К-скло) — це високоякісне скло з низькоемісійним покриттям, нанесеним на одну поверхню скла в процесі його виробництва флоат-методом. Суть методу складається в спалюванні в кисні газоподібних метал-органічних сполук. Молекули оксидів металу, що утворюються в результаті цього процесу, осаджуються на поверхні розплавленого скла, кардинально впроваджуючись в нього. Процес осадження відбувається безпосередньо на лінії флоат-скла. Варіюючи товщиною оксиду, видом металу,

можна змінювати такі характеристики, як коефіцієнт відбиття, світлопропускання та навіть кольоровість (в обмежених межах).

Таким чином, це покриття наноситься методом піролізу на поверхню розм'якшеного скла, у момент, коли скло ще має достатньо високу температуру (більше 600 °С). При такій температурі відбувається проникнення молекул покриття вглиб структури скла. Таке покриття, «спікаючись» зі склом, відрізняється особливою міцністю, і тому називається «тверде покриття». У К-стекло коефіцієнт емісії знижений до 0.2, що дозволяє знизити теплове випромінювання і тепловтрати) в 4–4,5 рази.

Покриття К-скла пропускає в приміщення сонячну енергію у короткохвильовому діапазоні, але не пропускає теплове випромінювання в довгохвильовому діапазоні, наприклад, від приладів і систем опалення.

- К-скло одержало поширення завдяки своєму нейтральному кольору, простоті обробки та винятковим теплоізолюючим характеристикам.
- К-скло може бути ламіноване та загартоване.
- К-скло звичайно входить до складу склопакетів у якості скла «на приміщення».
- К-скло (Low-I) поліпшує теплоізоляцію, істотно скорочує втрати тепла, знижує витрати на опалення, на порядок зменшує ймовірність конденсації вологи на поверхнях скла, передбачає можливість застосування разом із сонцезахисним склом.
- К-скло має високу світлопроникність і візуально практично нічим не відрізняється від звичайного прозорого скла.
- К-скло має прозоре покриття (Low-E) нейтрального кольору і його вплив на світлопроникність і відбиття ледь помітно.

Низькоемісійне покриття К-скла не помутніє і не зруйнується з часом.

М'яке енергозберігаюче покриття (І-скло). Наступним кроком у виготовленні енергозберігаючих стекел стала поява І-скла, яке за своїми характеристиках перевершує К-скло. До «м'якого» покриття відносять всі види покриттів, одержуваних вакуумним розпиленням плівкоутворювальних матеріалів. Саме покриття являє собою систему шарів, у якій шар прозорого

діелектрика відіграє роль просвітлювача, а низьку емісію випромінювання забезпечує дуже тонкий шар срібла.

Відмінності між І-склом і К-склом полягають як у технології виробництва, так і в значенні коефіцієнта випромінювальної здатності. Одержання І-скла припускає нанесення на його поверхню оптичного низькоемісійного покриття на основі металів і їхніх оксидів з використанням високовакуумного виробничого устаткування, оснащеного системою магнетронного розпилення. На флоат-скло наноситься шар срібла, а як вторинне покриття — оксид титану.

«М'яке покриття» скла на основі срібла наноситься на готове флоат-скло за технологією off-line («поза лінією») і утримується на склі силами молекулярної взаємодії.

Низькоемісійне покриття І-скла товщиною в кілька десятків нанометрів прозоре, має чудову світлопропускну здатність та ще більш низький коефіцієнт випромінювальної здатності в порівнянні з К-склом.

Застосування склопакетів з І-склом дозволяє не тільки домогтися зниження енерговитрат, але і помітно підвищити комфорт у приміщенні. Коефіцієнт емісії І-скла не перевищує величини 0,1 (може досягати значення порядку 0,04), що дозволяє знизити вже на цілий порядок.

Недоліком І-скла у порівнянні з К-склом є його знижена абразивна стійкість, що обумовлює певні труднощі при транспортуванні. Однак, з урахуванням того, що енергозберігаюче покриття І-скла завжди розташовують усередину склопакета, даний недолік не позначається на експлуатаційних характеристиках І-скла.

Істотним недоліком скла є також низька хімічна стійкість покриття. Це пояснюється тим, що для реалізації явища інтерференції (з метою одержання прозорого покриття) плівки (у цьому випадку срібло та оксид титану) наносять строго певної товщини, у результаті чого вони мають нещільну структуру та залишаються досяжними для атмосферної вологи та повітря, які окислюють срібло. Покриття втрачає свої емісійні властивості. Звідси і особливі вимоги до І-скла: зберігання в герметичному впакуванні та обмежений строк монтажних робіт у відкритому середовищі. Разом з тим у середовищі інертного газу матеріал

покриття на І-склі захищений від окисного впливу кисню повітря та працездатний аж до розгерметизації склопакета (рис. 10.1).

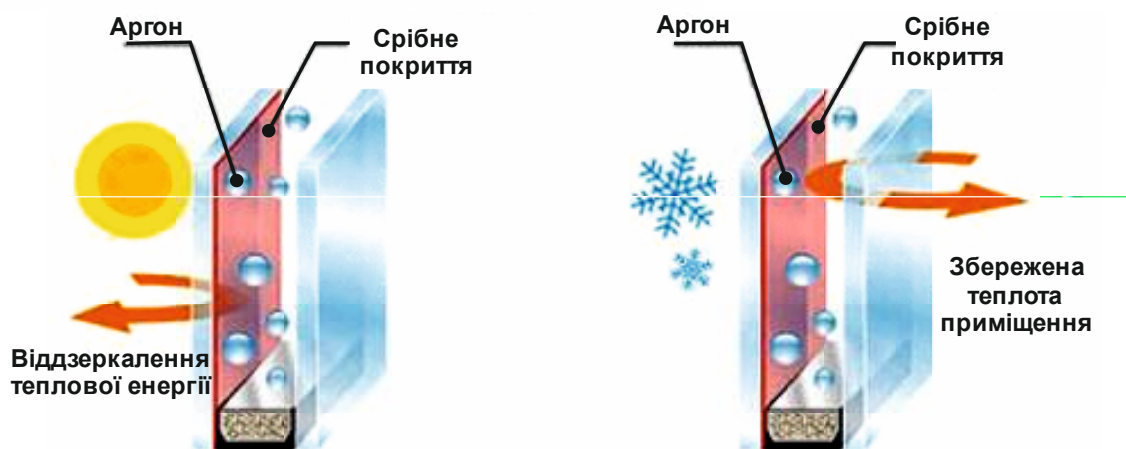


Рис. 10.1. Ілюстрація процесу енергозбереження склопакетом з І-склом

Порівняльні характеристики

Якщо коефіцієнт теплопередачі однокамерного склопакета із чистим флоат-склом дорівнює $2,8 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, то коефіцієнт теплопередачі того ж склопакета з К-склом дорівнює $1,9 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, а з І-склом при заповненні склопакета аргоном складає $1,3 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

І-скло в порівнянні з К-склом має поліпшені показники теплозахисту. Наприклад, при зовнішній температурі мінус 20 градусів і температурі в приміщенні плюс 20 температура на поверхні скла усередині приміщення буде у звичайного склопакета +5, у склопакета з К-склом +11, а в склопакета з І-склом +14.

Застосування склопакета з К-склом протягом опалювального сезону забезпечує економію енергії порядку 140 кВт·год, а з І-склом 230 кВт·год з одного квадратного метра поверхні вікна у порівнянні із звичайним склопакетом.

Скло з м'яким покриттям використовується тільки в склопакетах, обов'язково покриттям усередину. М'яке покриття за своїми теплозберігаючими властивостями у півтора рази перевищує тверде, тому в усьому світі перевага віддається саме йому.

Запитання для самоконтролю до розділу 10

1. Що таке енергозберігаюче скло? Назвіть сфери його застосування.
2. За рахунок яких явищ скло з енергозберігаючим покриттям відбиває теплове випромінювання в інфрачервоному діапазоні?
3. Якими параметрами характеризують енергозберігаюче скло?
4. Опишіть спосіб отримання твердого енергозберігаючого покриття.
5. У якому діапазоні К-скло пропускає сонячну енергію?
6. Опишіть властивості К-скла та назвіть сферу його застосування.
7. Опишіть властивості м'якого енергозберігаючого скла (І-покриття).
8. Які відмінності існують між К-склом і І-склом?
9. Назвіть сфери використання І-скла для виготовлення склопакетів.
10. Опишіть процес енергозбереження склопакетом з І-скла.
11. Порівняйте властивості склопакетів виготовлені з К-скла і І-скла.

Розділ 11. Самоочисне скло

Сьогодні скло займає значне місце в сучасній архітектурі. Це створює проблеми їх технічного обслуговування і консервації у зв'язку з їх забруднення атмосферними аерозолями. Забруднення поверхні легко видаляється шляхом регулярного ручного миття, однак стомлюючого і такого, що споживає для очищення хімічні миючі речовини.

Аерозоль являє собою набір дуже дрібних часток твердих або рідких речовин, розміром менш 100 мкм, завислих у газоподібному середовищі. Біля трьох мільярдів тонн часток вивільнюється щорічно в атмосферу в результаті природних процесів (ерозії, вулканічних вивержень або в результаті діяльності людини (промислові, транспортні, пожежі).

Джерела забруднення: автотранспорт, промислові паливні установки, підготовка бітуму, асфальту, пил доріг, викиди органічних сполук індивідуальних установок на твердому, рідкому і газоподібному паливі, спалювання сміття, сигаретний дим, готування їжі, особливо смаження м'яса (барбекю).

Зміна поверхні скла і його забруднення

Звичайне віконне скло може витримувати зміни в навколишнім середовищі протягом задовільного часу використання. Але скляні поверхні, взаємодіючи з водяними розчинами або атмосферою вологою, зазнають зміни за двома схемами.

1) Вилуговування: $\text{pH} < 9$. Домінуючий механізм — обмін іонів між іонами натрію скла і протонів навколишнього середовища, в основному води.

2) Корозія: $\text{pH} > 9$. Це призводить до розчинення скла у зв'язку з утворенням Si-OH або Si-ONa розривом містків Si-O-Si сітки скла.

Такі зміни стану поверхні скла сприяють його забрудненню.

Атмосфера завжди містить вологу, яка утворює шар молекул води на поверхні скла. Кислий газ, такий як SO_2 , буде знижувати pH цієї поверхні. Окисні забруднювачі, такі як NO_x , O_3 , SO_2/SO_3 , стимулюють вилуговування і у такий спосіб побічно змінюють поверхню скла.

Відкладення з атмосфери складних сполук і продуктів впливає на прозорість і, отже, на основну функцію застосування вікон. Проблема забруднення частково

підсилюється корозією стекел, тому що отримана мінімальна шорсткість сприяє адгезії деяких відкладень. Вважається, що відкладення на склі, які помітні оком, мають товщину як мінімум 100 нм.

В останні роки на світовому ринку з'явилися, так звані, самоочисні стекла. Відкрите в 1997 році явище фотоіндукованої гідрофільності поклало початок створенню на основі діоксиду титану наноструктурованих прозорих покриттів для стекел і дзеркал, які під дією УФ випромінювання проявляють самоочисні властивості. Із практики відомо, що найбільшу фотокаталітичну активність мають зразки TiO_2 із кристалічною модифікацією анатазу.

Явище самоочищення засноване на комбінації двох ефектів: фотокаталітичних властивостей TiO_2 і супергідрофільності плівки TiO_2 .

- фотокаталітична активність призводить до деградації органічних речовин,
- супергідрофільність забезпечує високу змочуваність поверхні.

Основним обмеженням практичного застосування TiO_2 у фотохімічних процесах є необхідність використання в них випромінювання УФ-діапазону внаслідок досить великої ширини забороненої зони TiO_2 . Дана обставина робить малоефективним застосування сонячного випромінювання, у спектрі якого на УФ-діапазон (290–400 нм) припадає тільки близько 5 % енергії фотонів, у той час як на видимий діапазон (400–700 нм) – 45 %.

Для розширення діапазону оптичного поглинання фотокаталізаторів на основі TiO_2 у видимій частині спектру були запропоновані підходи, що ґрунтуються на сенсibiliзації TiO_2 шляхом легування іонами металів з меншою шириною забороненої зони (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt), що заміщають титан у катіонній підрешітці, а також і неметалів (N, S, C, B, P, I, F), що заміщають кисень в аніонній підрешітці).

Другий ефект застосування TiO_2 — покриття пов'язаний з усуненням запотівання скла або дзеркал. Запотівання скла пов'язане з поганою змочуваністю поверхні, тобто утворенням на поверхні шару дрібних крапельок води, що розсіюють світло. Поверхня скла або дзеркала найчастіше погано змочується через забруднення органічними речовинами, які потрапляють на них з повітря або при торканні, наприклад, руками. Тонка прозора плівка фотоактивного TiO_2 під дією світла руйнує органічні забруднювачі, поверхня добре змочується, і вода, що

потрапляє на таку поверхню, не збирається в крапельки, а розтікається по поверхні, а потім випаровується без появи плям і смуг.

Поверхня будь-яких матеріалів звичайно відштовхує воду. Ступінь відштовхування води речовиною можна виразити за допомогою крайового кута змочування. На склі або інших неорганічних матеріалах вода має цей кут, що коливається від 30 до 90 градусів. У наш час невідомі матеріали, на поверхні яких цей кут був би менш 10 градусів. І тільки плівка з діоксиду титану може досягти таких результатів.

Тонка плівка, що складається з TiO_2 фотокаталізатора, у сполученні з певними добавками демонструє початковий контактний кут для води від 30 до 80 градусів. На цій же поверхні, коли її піддають ультрафіолетовому опроміненню, крапля води змінює контактний кут. Кут поступово зменшується та після 4–24 годин опромінення досягає майже нуля градусів. На цьому етапі, поверхня з гідрофобної стає повністю гідрофільною і таку поверхню називають «супергідрофільною».

Поверхня зберігає невеликий контактний кут для води протягом 1...2 днів без додаткового опромінення ультрафіолетовими променями. Потім контактний кут повільно збільшується, і поверхня стає знову гідрофобною. Але, «супергідрофільність» легко відновлюється при наступній дії на поверхню ультрафіолетовим світлом.

Таке покриття може захистити стекла, що використовуються в освітлювальних приладах у тунелях, від забруднення вихлопними газами автомобільного транспорту. Використовуючи ту ж технологію, можна вберегти вітрові стекла, дзеркала та окуляри від запотівання. TiO_2 , як фотокаталізатор, проявляють чудові бактерицидні та дезінфікуючі властивості.

Фізико-хімія процесів окислювання органічних сполук. Суть фотокаталітичного процесу окиснення органічних сполук полягає в наступному: під дією світлової енергії в частках TiO_2 утворюються електрон-діркові пари. Дірки, при виході на поверхню частки, вступають у взаємодію з донором електронів у розчині або з гідроксил іонами з утворенням сильних окисників таких, як гідроксильні або супероксидні радикали. У свою чергу, електрони провідності, виходячи на поверхню TiO_2 , взаємодіють із киснем, що приводить до

утворення супероксид-аніон-радикала. Утворення такого роду часток робить поверхню TiO_2 дуже сильним окиснювачем, що дозволяє проводити мінералізацію шкідливих речовин шляхом їхнього фотокаталітичного окиснення до H_2O і CO_2 .

На рис. показана схема утворення таких окиснювачів на поверхні TiO_2 під дією світлової енергії.

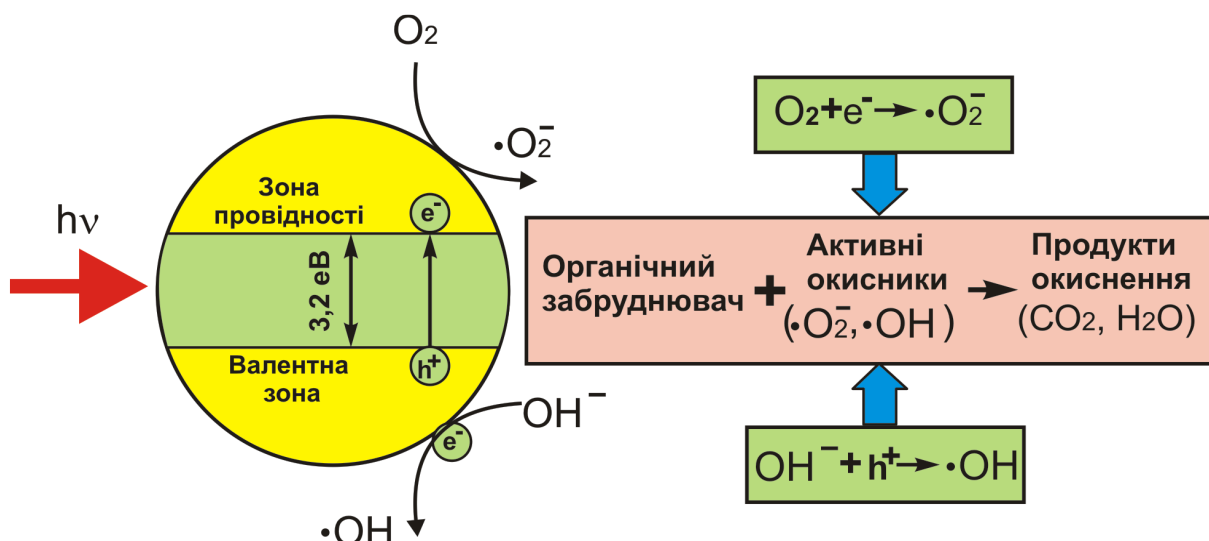
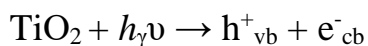


Рис. 11.1. Схема утворення супероксидних радикалів на поверхні TiO_2 під дією світла

При поглинанні діоксидом титану фотона з енергією більшою, ніж ширина забороненої зони, може відбуватися збудження електрона (e^-) і його перехід з валентної зони в зону провідності — cb (conduction band), і, як наслідок, утворення дірки (h^+) в валентній зоні — vb (valence band).



У випадку анатазу, ширина забороненої зони якого становить 3,2 еВ, довжина хвилі опромінення повинна становити менш 390 нм.

Фотоіндуковані носії заряду можуть бути захоплені дефектами кристалічної решітки і рекомбінувати, або мігрувати до поверхні напівпровідника та ініціювати окислювально-відновні реакції з адсорбованими на ній молекулами забруднювачів.

Позитивно заряджені дірки можуть окисляти молекули води або аніонами OH^- з утворенням радикалів $\cdot\text{OH}$.

Електрони, що потрапили на поверхню TiO_2 , швидко захоплюються адсорбованим молекулярним киснем з утворенням супероксид-радикала $\cdot\text{O}_2^-$

Ці радикали мають сильний окисний потенціал і здатні мінералізувати органічні сполуки до CO_2 і H_2O



Через те, що процеси фотокаталітичного окислювання протікають переважно на поверхні діоксиду титану, використання для цих цілей наночасток TiO_2 , що мають велику питому поверхню, представляється найбільш логічним підходом.

Таким чином, явище самоочищення засноване на комбінації двох ефектів: фотоіндукованих властивостей TiO_2 тонкої плівки TiO_2 .

- фотокаталітична активність призводить до деградації органічних речовин,
- супергідрофільність забезпечує високу змочуваність поверхні.

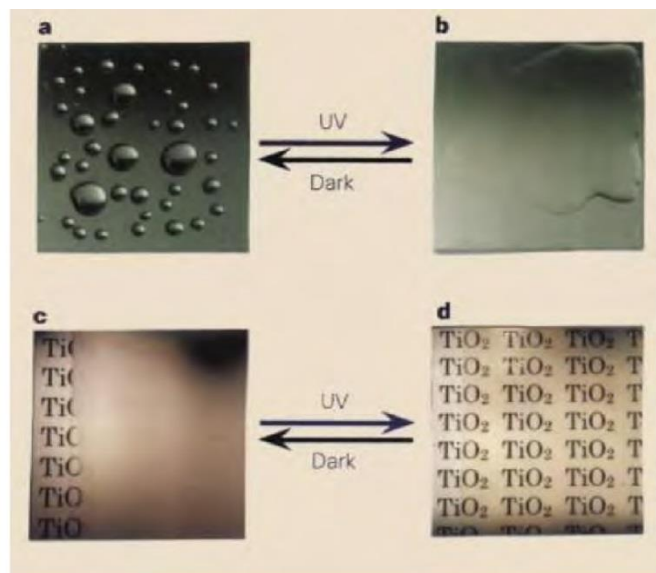


Рис. 11.2. Поводження крапель води на склі, покритому тонким шаром TiO_2 :

- a) — краплі води на склі до опромінення ультрафіолетом;
- b) — розтікання крапель води на склі після опромінення ультрафіолетом;
- c) — дрібні краплі води (запотівання) на склі до опромінення ультрафіолетом;
- d) — зникнення запотівання на склі після опромінення ультрафіолетом.

Запитання для самоконтролю для розділу 11

1. Назвіть джерела забруднення атмосферного повітря.
2. Які зміни в склі відбуваються під час його експлуатації і як це впливає на його забруднення?
3. Як взаємодіє скло з водяними розчинами або атмосферою при $\text{pH} < 9$?
4. Як взаємодіє скло з водяними розчинами або атмосферою при $\text{pH} > 9$?
5. Яке явище лежить в основі самоочистки скла?
6. Які є обмеження практичного застосування TiO_2 у фотохімічних процесах?
7. Які підходи використовуються для розширення оптичного поглинання фотокаталізаторів на основі TiO_2 у видимій частині спектра?
8. За рахунок яких явищ відбувається запотівання скла?
9. Як відбувається самоочищення скла з плівками з TiO_2 ?
10. Поясніть явище «суперфільності».
11. Опишіть фізико-хімію процесів окислювання органічних сполук.
12. Поясніть схему утворення супероксидних радикалів на поверхні TiO_2 під дією світла.

Розділ 12. Електропровідне скло

За звичайних умов скло — гарний діелектрик і як електроізоляційний матеріал знаходить широке застосування в електротехнічній і радіоелектронній промисловості. На лініях електропередач широко використовують високовольні ізолятори зі скла. Разом з тим в електричному полі скло завжди виявляє деяку електропровідність.

Електропровідність матеріалу — це його здатність пропускати електричний струм.

Види електропровідності діелектриків

Електропровідність діелектриків залежить від багатьох факторів та визначається:

- агрегатним станом зразка — газоподібний, рідкий, твердий;
- структурою речовини — атомна, іонна, молекулярна, кристалічна, аморфна;
- природою та хімічним складом — прості речовини, складні хімічні сполуки, органічні, неорганічні сполуки;
- будовою молекул — мономери, полімери та їх полярністю: полярні, неполярні;
- гігроскопічність — непоглинаючі чи поглинаючі вологу, тобто. гідрофобні, гідрофільні речовини;
- пористістю речовини;
- наявністю домішкових атомів в об'ємі та адсорбованих атомів та забруднень на поверхні.

Газоподібні діелектрики в нормальних умовах мають виключно малу електропровідність. Перебіг струму обумовлений лише наявністю вільних електронів чи іонів. Вони з'являються або під дією зовнішніх іонізуючих факторів, таких як рентгенівські, ультрафіолетові, космічні промені, радіоактивне випромінювання або тепловий вплив, або ударна іонізація в сильних електричних полях.

Для рідких та твердих діелектриків можливі всі види електропровідності. Однак електронна електропровідність є домінуючою в сильних електричних полях.

Іонна електропровідність спостерігається у кристалічних діелектриків за рахунок іонів самої речовини, вирваних з вузлів кристалічної решітки під впливом теплового руху, або за рахунок іонів домішкових атомів. Однак вона найбільш характерна для аморфних речовин типу стекол, смол, лакових плівок та компаундів у твердому стані, а також рідких діелектриків.

Проходження іонних струмів супроводжується перенесенням речовини з утворенням поблизу електродів нових хімічних речовин. Це називається електролізом і використовується в техніці при нанесенні різних покриттів.

Здатність виробів пропускати електричний струм характеризується їх електричним опором R [Ом]. Використовується і зворотна величина, — Сіменс $G = 1/R$ [Ом⁻¹].

Розрізняють два види електропровідності: об'ємну і поверхневу. Поверхнева електропровідність в склі завжди вище об'ємної. Її причина криється в адсорбції вологи на поверхні скла і утворенні на ній лужних силікатів з високою провідністю.

Для характеристики здатності матеріалу (в нашому випадку — скла), пропускати електричний струм використовують питомі електричні опори — об'ємний R_v та поверхневий R_s опір.

Питомий об'ємний опір R_v чисельно дорівнює опору куба речовини з ребром 1 см, якщо струм протікає через об'єм між протилежними гранями куба і має розмірність [Ом·см].

Питомий поверхневий опір R_s чисельно дорівнює опору плоского квадрата будь-якого розміру на поверхні зразка, якщо струм протікає між протилежними сторонами цього квадрата, і має розмірність [Ом], [Ом/квадрат], [Ом/□].

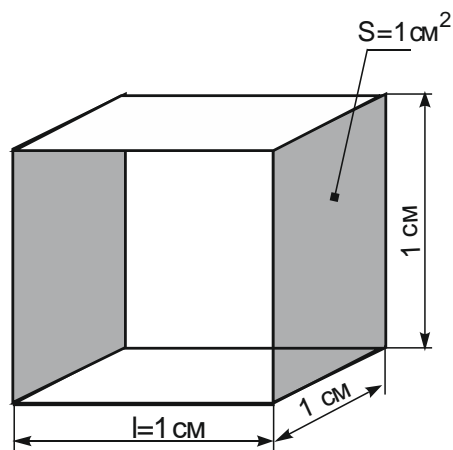
Питомий поверхневий опір зразка розраховується за такою формулою:

Опір струмопровідної поверхні (плівки) дорівнює:

$$R_s = \rho_s \cdot \frac{l}{S}$$

де l — довжина струмопровідної смуги (довжина ліній струму), см; S — ширина струмопровідної смуги (ширина ліній струму), см.

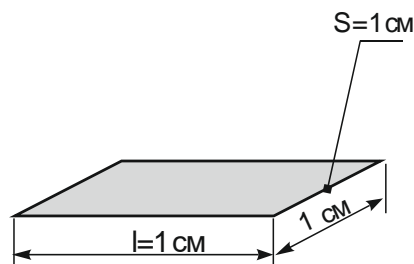
Об'ємна електропровідність



$$R = \frac{\rho \cdot l}{S} \text{ [Ом]}$$

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \text{ [Ом} \cdot \text{см]}$$

Поверхнева електропровідність



$$R = \frac{\rho \cdot l}{S} \text{ [Ом]}$$

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \text{ [Ом]}$$

Якщо $S=l$, то поверхня є квадрат

Тому ρ позначають: $\rho = \frac{R \cdot S}{l} \text{ [Ом/□]}$

Рис.12.1. Об'ємна і поверхнева електропровідність

За механізмом переносу струму в речовинах розрізняють провідність іонну, електронну і змішану (електронно-іонну). Переважне число силікатних стеклок мають іонну провідність, а саме, катіонну. Носіями заряду є головним чином іони лужних металів і у меншому ступені іони лужноземельних металів; катіони M^{3+} — не приймають участі і перенесенні струму. У фторберилатних і галоїдно-алюмофосфатних стеклах спостерігається аніонна провідність.

Переносниками струму тут є аніони F^- , Cl^- . Електронна провідність характерна для безкисневих халькогенідних стеклок і для оксидних стеклок, що містять елементи змінної валентності: залізо, ванадій, молібден, марганець.

На електропровідність скла впливають його хімічний склад, температура, частота електричного поля, стан поверхні скла, характер його термічної обробки (відпал, загартування, кристалізація).

Питомий об'ємний опір стеклок різного хімічного складу при звичайній температурі становить 10^{18} – 10^8 Ом·см. Кварцове скло є ідеальним ізолятором, і тільки присутність домішок може викликати виникнення в ньому провідності. Електропровідність скла зростає при збільшенні в його складі вмісту лужних іонів.

Електропровідність скла в дуже сильному ступені залежить від його температури. З підвищенням температури електропровідність зростає.

Низька хімічна стійкість скла, забруднення його поверхні, утворення на ній гідратних плівок, — все це різко збільшує провідність скла за рахунок появи поверхневої електропровідності. Для усунення поверхневої провідності скла його обробляють гідрофобними речовинами, наприклад кремнійорганічними сполуками. Для підвищення провідності на поверхню скла наносять напівпровідникові плівки, наприклад SnO_2 , товщиною 1–3 мкм.

Окисно-олов'яне покриття. 1 м² листового скла з покриттям SnO_2 може при пропусканні електричного струму виділяти джоулеву теплоту до 1,5 кВт. Це приблизно відповідає потужності сонячних променів на поверхні Землі. Таке скло може використовуватися для нагрівання скляних виробів інтер'єру приміщень: склопакетів, дзеркал, скляних перегородок, тощо.

Проблема виникає при комутації електричного кола. При точковому підключенні напруженість електричного поля дуже нерівномірна по площині пластини (рис.12.2).

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.

Постає питання про необхідність забезпечити рівномірне підведення електричного струму по усьому поперечному перерізу пластини так, щоб лінії струму мали однакову густину по всій поверхні. Для цього з двох протилежних сторін пластини треба передбачити струмопровідні доріжки (шини), які б мали високу провідність, не окислювалися при нагріванні і давали би змогу припаювати оловом мідні провідники. Такі доріжки можуть бути виготовлені з срібла. Покриття скла сріблом — добре відомий процес. Добре відома реакція «срібного дзеркала». Але в нашому випадку таке покриття недоречне. Воно утворюється занадто тонке. Пайка стає неможливою.

Для готування струмопровідних паст готують срібла з розміром часток 0,1–1 мкм, органічне зв'язуюче, і легкоплавке скло.

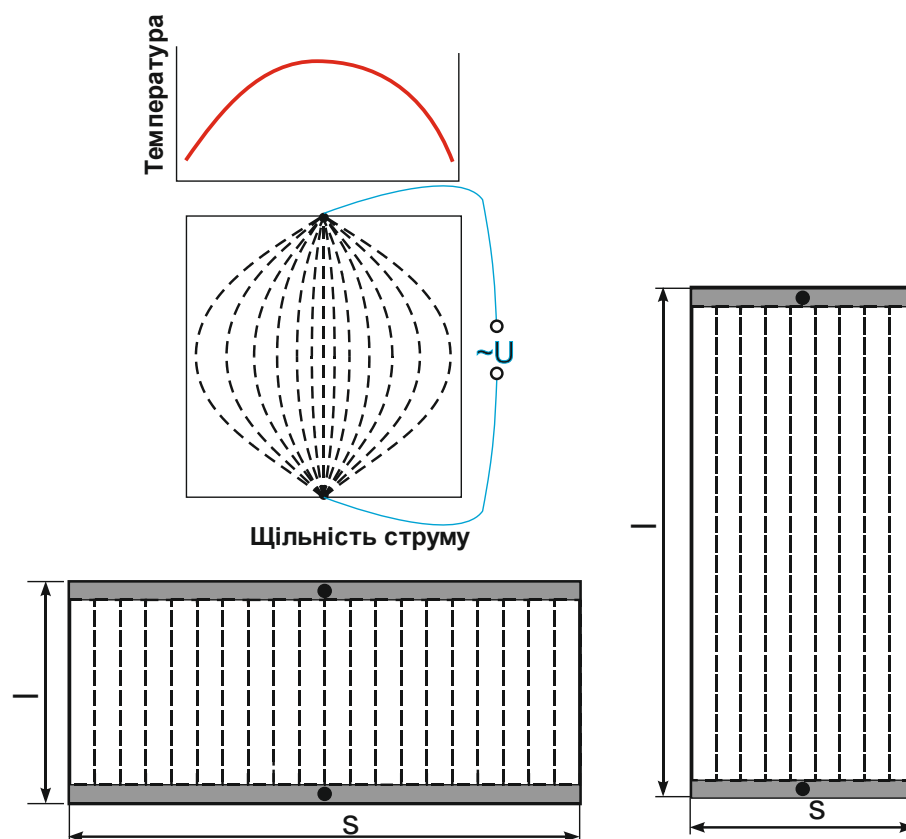


Рис. 12.2. Лінії струму при різній комутації електричного кола

Струмопровідні стекла одержують на основі оксидів олова, індію, цинку й ін. Найчастіше використовують плівки оксиду олова, модифікованого домішками сурми, фосфору, цинку, фтору і т.д. Ці плівки прозорі, безбарвні, їх питомий поверхневий опір може бути отриманий від $10 \text{ Ом}/\square$ і вище, товщина не перевищує 1 мкм .

Радіозахисні прозорі безбарвні стекла можуть бути отримані на основі оксидів олова, індію й інших металів. Необхідна умова для радіозахисту — низький питомий опір ($\sim 10 \text{ Ом}/\square$). Такі плівки відбивають більшу частину (до 20–40%) падаючої на них електромагнітної енергії радіодіапазону (довжини хвиль 1–150 см). Радіозахисні стекла використовують для біологічного захисту від шкідливого випромінювання енергії надвисоких частот (НВЧ). Технологія одержання їх полягає в наступному. Вихідні плівкоутворюючі солі (хлориди, нітрати, ацетати) відповідних металів розчиняють у воді, спирті або іншому розчиннику. Отриманий розчин розпорошують пульверизаторами й у дрібнодисперсному стані наносять на гарячу поверхню скла. На гарячому склі

розчинник випаровується, сіль починає взаємодіяти з парами води, вступаючи в реакцію високотемпературного гідролізу. Продуктами цієї реакції є тверді оксиди металів і побічні газоподібні речовини. Оксиди конденсуються на поверхні скла, утворюючи на ній плівку, і частково дифундують у поверхневий шар скла, міцно на ньому закріплюючись.

Цей метод може застосовуватися у наступному варіанті. Холодне скло або готовий виріб розігрівають до температури, при якій ще не відбувається його деформація, і обробляють плівкоутворюючим розчином. Температура нагрівання залежить від складу скла й становить 600–750°C. Час нагрівання підбирають таким чином, щоб не допустити деформацію скла. Обробку ведуть у камері плівкоутворення, як правило, з одного боку скла. Оброблене скло виводять із камери й прохолоджують на повітрі або обдувають стисненим повітрям для одержання загартованих виробів.

Прозорі провідні оксидні покриття. Прозорі провідні оксиди (transparent conductive oxide, TCO) це матеріали з високою оптичною прозорістю і високою електропровідністю, які знаходять широке застосування для виробництва великої розманісності оптико-електронних приладів. Більшість TCO — це бінарні або потрійні сполуки, що містять один або два металевих елементи. Поверхневий опір TCO досягає 6 Ом/□, а коефіцієнт поглинання в оптичному видимому спектральному діапазоні близько 90% у силу їх широкої забороненої зони ($\Delta E > 3,0$ eV).

Запитання для самоконтролю до розділу 12

1. Дайте визначення питомому об'ємному опору.
2. Дайте визначення питомому поверхневому опору.
3. Які механізми переносу струму ви знаєте?
4. Що таке аніонна провідність стекол?
5. Які фактори підвищують поверхневу провідність стекол?
6. З якою метою використовується окисно-олов'яного покриття скла?
7. Як використовують лінії струму при різній комутації електричного кола?
8. На основі плівок яких оксидів виготовляють струмопровідні стекла?
9. На основі плівок яких оксидів виготовляють радіозахисні прозорі плівки?
10. Опишіть технологію нанесення плівок на скло.
11. Дайте характеристику прозорим провідним оксидним покриттям.

Розділ 13. Просвітлення оптики

Просвітлення оптики — технологія обробки поверхні лінз, призм та інших оптичних деталей для зниження відбиття світла від оптичних поверхонь, що межують з повітрям. Це дозволяє збільшити світлопропускання оптичної системи і підвищити контрастність зображення за рахунок зниження паразитних віддзеркалень, що спотворюють зображення в оптичній системі.

Більшість застосовуваних оптичних систем, наприклад, об'єктиви фотоапаратів і відеокамер, біноклів, телескопів, перископів — складаються з багатьох лінз, і віддзеркалення від кожної поверхні поділу скла з повітрям зменшує корисний світловий потік, що проходить. Без застосування методів просвітлення падіння інтенсивності світла, що проходить, в багатолінзовій системі може досягати декількох десятків відсотків. Тому у всіх сучасних оптичних приладах використовується просвітлена оптика.

Застосовуються різні методи зниження коефіцієнта віддзеркалення від поверхні. В основному використовуються інтерференційні покриття. На оптичні поверхні наноситься один або кілька шарів тонкої плівки, товщина яких співрозмірна з довжиною світлових хвиль. Показник заломлення цих шарів відрізняється від показника заломлення матеріалу оптичної деталі. Належним підбором товщин покриття та їх показників заломлення вдається знизити коефіцієнт відбиття практично до нуля для однієї або кількох, у разі багатошарових покриттів, довжин хвиль світла.

Покриття поверхонь, що знижують коефіцієнт віддзеркалення, також називають антивідблисковими покриттями. Такі покриття застосовуються не тільки в оптичних системах, але і для зменшення відблисків від інших поверхонь, наприклад, екранів моніторів.

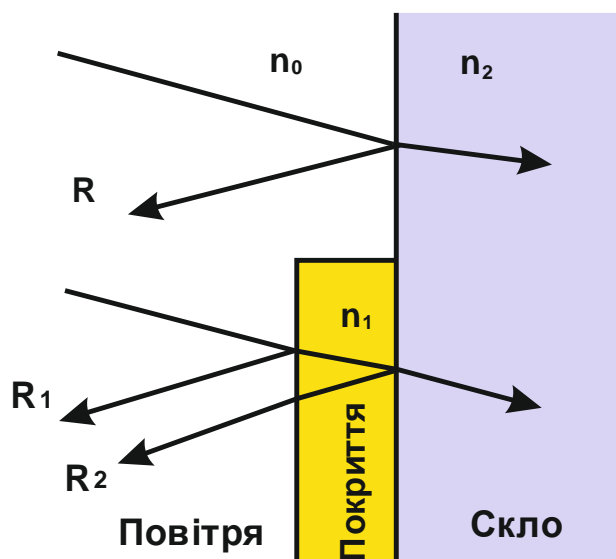


Рис.13.1. Віддзеркалення променя від одношарової і двошарової пластини

При падінні світла на межу поділу двох прозорих середовищ з різними показниками заломлення відбувається часткове відбиття потоку світла як від першої поверхні так і від межі поділу. Ступінь відбиття характеризують коефіцієнтом відбиття — часткою відбитого світла від падаючого світла який зазвичай виражають у відсотках.

В окремому випадку при нормальному падінні, тобто при перпендикулярному падінні на поверхню (кут падіння дорівнює нулю) коефіцієнт віддзеркалення виражається формулою Френеля:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2,$$

де n — показник заломлення.

З формули випливає, що чим більше показники заломлення, тим більше коефіцієнт віддзеркалення. Наприклад, для звичайного скла ($n=1,5$). Тоді на першій поверхні віддзеркалиться 0,04 або 4%. Залишиться 96% від первинного світлового потоку. При проходженні світла через пластинку (через дві межі розділу), наприклад, крізь шибку, загальний коефіцієнт віддзеркалення збільшується і становитиме:

$$R_2 = \frac{2R}{1+R}$$

Для скляної пластинки коефіцієнт віддзеркалення за останньою формулою дає $\sim 7,7\%$, тобто лише $92,3\%$ світла пройде через таку пластинку.

Для об'єктива, що складається, наприклад, з 5 лінз, коефіцієнт світлопропускання без просвітлення лінз становитиме лише $66,5\%$

У складніших оптичних системах, наприклад, у перископах підводних човнів кількість оптичних деталей набагато більше і коефіцієнт світлопропускання таких систем без застосування просвітлення падає до неприйнятно малої величини.

Одношарове просвітлення. Основна ідея інтерференційного просвітлення — досягти складання у протифазі відбитих хвиль від двох поверхонь розділу. Це може бути досягнуто, якщо товщина плівки дорівнює $\lambda/4$. Тоді другий промінь, віддзеркалений від поверхні на межі покриття-скло бути запізнюватися і йти в протифазі до променю, віддзеркаленому від межі повітря-покриття. Такі протифазні промені будуть гасити один одного.

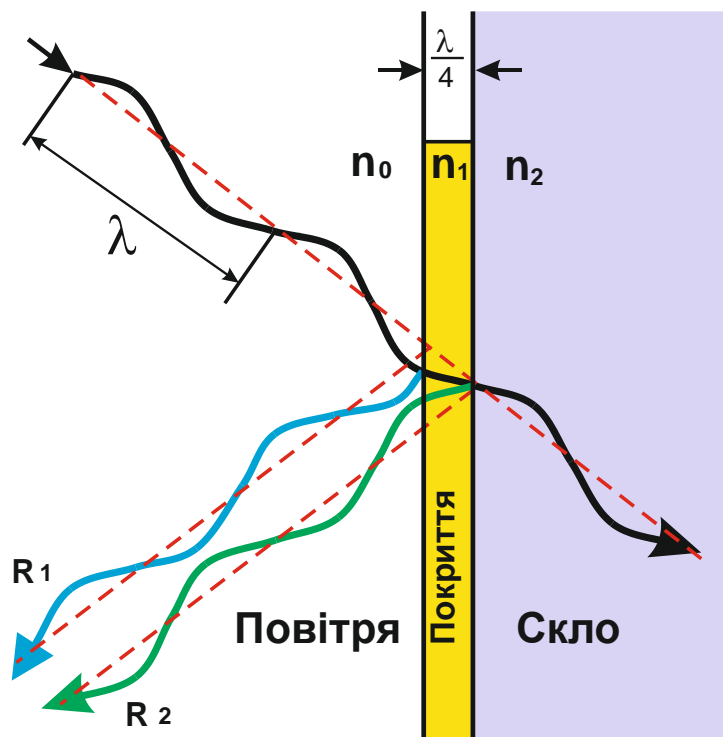


Рис. 13.2. Одношарове просвітлення

З формул Френеля випливає, що найменший коефіцієнт віддзеркалення від двох середовищ, розділених третім середовищем, досягається при рівності середнього геометричного показника заломлення середовищ, що розділяються.

Зазвичай зовнішнє середовище для скла — повітря з показником заломлення дуже близьким до 1 і показник заломлення плівки, що просвітлює, повинен дорівнювати квадратному кореню показника заломлення скла, що просвітлюється.

$$n_1 = \sqrt[2]{n_0 \cdot n_2},$$

тобто

$$n_1 = \sqrt[2]{1 \cdot n_2}$$

Традиційним матеріалом для просвітлюючої плівки є магній фторид MgF_2 , що має відносно низький ($n=1,38$) показник заломлення, хороші механічні властивості і корозійну стійкість.

При просвітленні фторидом магнію кронового скла з показником заломлення ($n=1,57$) шар фториду магнію може знизити коефіцієнт відбиття приблизно з 4 % до 1,5 % при нормальному падінні світла. На флінтовому склі з показником заломлення близько 1,9 така чвертьхвильова плівка фториду магнію може зменшити віддзеркалення практично до нуля для однієї заданої довжини хвилі світла.

Але відбивна здатність скла, просвітленого таким способом, залежить від довжини хвилі, що є основним недоліком одношарового просвітлення. Мінімум відбивної здатності відповідає чверті довжини хвилі у матеріалі плівки.

У перших просвітлених об'єктивах знижували коефіцієнта відображення для променів зеленої ділянки спектру (555 нм) — область найбільшої чутливості людського ока), тому відблиски на лінзах таких об'єктивів мають пурпурове або блакитно-синє забарвлення (так звана «блакитна оптика»). Відповідно, пропускання світла таким об'єктивом максимальне для зеленої ділянки спектра і нижче для інших ділянок спектру, що призводить до деякої помилки в передачі кольору.

Наразі одношарове просвітлення (головна його перевага — дешевизна) використовується тільки в недорогих оптичних системах і в лазерній оптиці, призначеній для роботи у вузькому спектральному діапазоні і не вимагає просвітлення в широкому спектральному діапазоні. Недоліки одношарового покриття, що забезпечує просвітлення тільки для вузького спектрального діапазону, можна подолати застосовуючи багатошарові інтерференційні покриття.

Багатошарове просвітлення. Багатошарове просвітлення має кращі характеристики, ніж одношарове просвітлення досягається більш широкого діапазону довжин хвиль.

Багатошарове просвітлююче покриття являє собою послідовність з не менш ніж трьох шарів матеріалів, що чергуються, з різними показниками заломлення. Раніше вважалося, що для видимої області спектра достатньо 3–4 шарів.

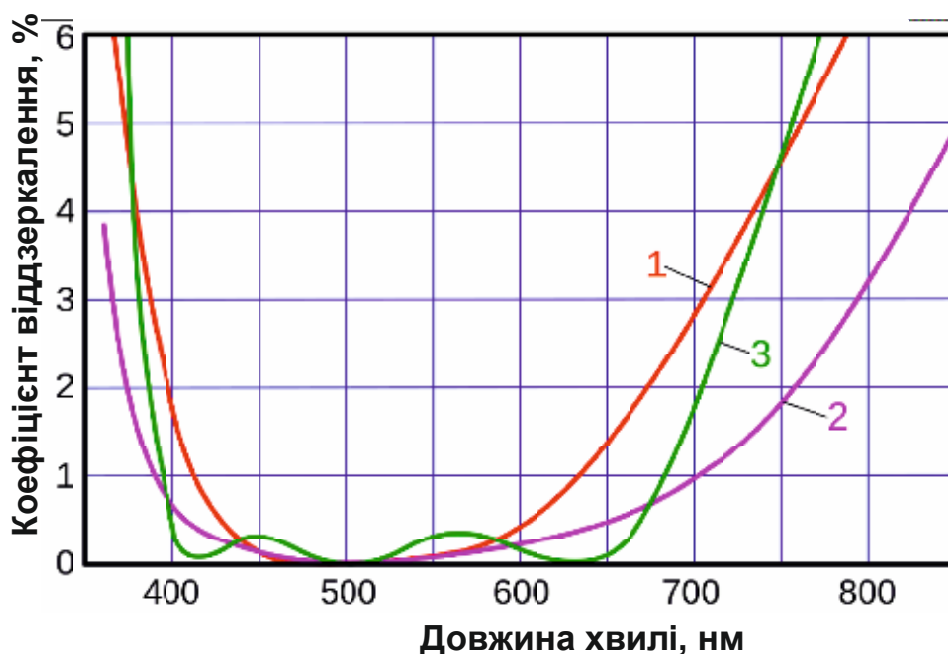


Рис. 13.3. Спектр коефіцієнтів віддзеркалення для 1-, 2-, 3-шарової просвітлюючої плівки

Сучасні багатошарові покриття практично всіх виробників мають 6–8 шарів і характеризуються низькими втратами на віддзеркалення у всій видимій області спектру. Основна перевага багатошарового просвітлення стосовно фотографічної та спостережної оптики — незначна залежність відбивної здатності від довжини хвилі в межах видимого спектру.

Запитання для самоконтролю до розділу 13

1. З якою метою проводять просвітлення оптики?
2. Які методи використовують для зниження коефіцієнта відзеркалювання від поверхні скла?
3. Опишіть віддзеркалення променю від одношарової і двошарової пластини.
4. Як визначають кута відзеркалювання?
5. Яким чином досягається ефект інтерференційного просвітлення?
6. Яким чином можна забезпечити найменший коефіцієнт віддзеркалення від двох середовищ, розділених третім середовищем?
7. Обґрунтуйте використання магній фториду для нанесення просвітлюючої плівки.
8. Поясніть залежність відбивної здатності скла від довжини хвилі падаючого світла.
9. Опишіть будову покриття для забезпечення багатошарового просвітлення.
10. Які є переваги використання багатошарової просвітлюючої плівки?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

Основна

1. Інноваційні технології у виробництві спеціального та побутового скла [Електронний ресурс] / М. М. Племянніков, А. П. Яценко, І. В. Пилипенко, Б. Ю. Корнілович // Київ. КПІ ім. І. Сікорського. — 2018. 298 с.
2. Племянніков М. М. Хімія і технологія скла. Високотемпературні процеси / М. М. Племянніков, А. П. Яценко, Б. Ю. Корнілович. — Київ: Освіта України, 2015. — 183 с.
3. Яцишин Й.М. Технологія скла: Ч.1. «Фізика і хімія скла» — Львів: Видавництво НТУ «Львівська політехніка», 2001. — 188 с.
4. Яцишин Й.М. Технологія скла: Ч.2. «Технологія скляної маси» — Львів: Видавництво «Бескид Біт», 2004. -250 с.
5. Vogel W. *Glass chemistry*. Springer Science & Business Media, 2012. — 464 p.

Допоміжна

1. Силікатне матеріалознавство [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня доктора філософії 161 «Хімічні технології та інженерія» / М. М. Племянніков, В. Ю. Тобілко; КПІ ім. Ігоря Сікорського. — Електронні текстові дані (1 файл: 20,50 Мбайт). — Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. — 103 с.
2. Корнілович Б.Ю. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів: навчальний посібник / Корнілович Б.Ю., Андрієвська О.Р., Племянніков М.М., Спасьонова Л.М.; за ред. чл.-кор. НАН України Б.Ю. Корніловича. — К.: «Освіта України», 2013. — 178 с.
3. Племянніков Н.Н., Крупа А.А. Хімія та теплофізика скла. Навчальний посібник. — К.: НТУУ «КПІ» 2000. — 559 с.

4. Шаеффер Н.А. Технология стекла. Пер. с немецкого /Под общ. ред. Н.И.Минько. — Кишинев: Изд-во «СТІ-Print», 1998. — 179 с.
5. Rao, K. J. *Structural chemistry of glasses*. Elsevier: Амстердам. 2002. — 568 p.
6. Paul A. *Chemistry of glasses*. Springer Science & Business Media, 1989. — 380 p.