

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

# СИЛІКАТНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для здобувачів ступеня доктора філософії за освітньою  
програмою «Хімічні технології та інженерія»  
спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»*

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2021

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.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 1 від 16.09.2021 р.) за поданням Вченої ради Хіміко-технологічного факультету (протокол № 8 від 30.08.2021 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

# СИЛІКАТНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Укладачі: *Племянніков Микола Миколайович*, канд. техн. наук, доц.  
*Тобілко Вікторія Юріївна*, канд. техн. наук

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

Рецензент *Миرونюк О.В.*, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів

Силікатне матеріалознавство – один із напрямів сучасної науки, який вивчає будову, структуру, властивості силікатних матеріалів та зв'язок між ними. В посібнику представлені результати сучасних досліджень, направлені на вирішення проблем в галузях хімії та фізико-хімії природної мінеральної сировини і готових матеріалів. Видання містить експериментальні розробки і теоретичне обґрунтування хіміко-технологічних процесів одержання силікатних матеріалів на основі природної мінеральної та штучної сировини. Навички, отримані при вивченні даної дисципліни, будуть корисні для здобувачів третього рівня вищої освіти при проведенні наукових досліджень в галузі хімії та хімічної технології.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 СИЛКАТИ І НЕОРГАНІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО .....	7
2 КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ.....	10
2.1 Класифікація .....	10
2.2 Основні характеристики .....	10
2.3 Технологія .....	12
3 ВОГНЕТРИВИ.....	13
3.1 Силікатні вогнетриви .....	13
3.2 Карбонові вогнетриви .....	15
3.3 Вогнетриви на основі безкисневих тугоплавких сполук .....	16
3.4 Класифікація вогнетривів .....	16
4 СКЛЮ .....	17
4.1 Термодинамічні аспекти склоподібного стану .....	17
4.2 Характерні властивості стекол.....	18
4.3 Хімія і будова стекол .....	19
4.4 Властивості розплавів стекол.....	20
4.5 Властивості стекол .....	21
4.6 Кольорові стекла .....	23
5 СИТАЛИ.....	26
5.1 Класифікація ситалів.....	26
5.2 Технологія виробництва ситалів .....	27
5.3 Застосування ситалів.....	27
6 ПЕТРУРГІЧНІ МАТЕРІАЛИ .....	29
7 В'ЯЖУЧІ МАТЕРІАЛИ .....	31
8 ЕМАЛІ .....	33
8.1 Класифікація емалей .....	33
8.2 Склади емалей .....	34
8.3 Напруження в емалевому шарі .....	35
8.4 Технологія емалювання .....	36
8.5 Оптичні характеристики емалей. Блиск. Глушіння. Фабування.....	37
9 ГЛАЗУРІ.....	41
9.1 Класифікація глазурей .....	41
9.2 Основні вимоги до глазурей для керамічних виробі.....	43
9.3 Фізико-хімічні процеси, що протікають при фарбуванні глазурі .....	44
9.4 Молекулярні і дисперсійні барвники .....	45
9.5 Барвники шпінелевого типу .....	46
9.6 Глушіння глазурі .....	47
9.7 Готування і нанесення глазурі .....	49
9.8 Сировинні матеріали, застосовувані для виробництва глазурі .....	50
10 ПОРИСТІ І ВИСОКОДИСПЕРСНІ МАТЕРІАЛИ .....	52
10.1 Теорія пороутворення .....	52
10.2 Методи поризації матеріалів.....	54

10.3	Конструкційні пористі і пінисті матеріали.....	54
10.4	Піноскло .....	56
10.5	Стільниковий ситал.....	58
10.6	Природні пористі матеріали.....	60
10.7	Штучні пористі матеріали .....	61
11	КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ .....	63
11.1	Фізико-хімія і будова матеріалу.....	63
11.2	Кераміко-металеві матеріали – кермети .....	64
11.3	Склокерамічні матеріали .....	64
12	АРМОВАНІ МАТЕРІАЛИ .....	65
13	СОРБЕНТИ .....	66
14	МОЛЕКУЛЯРНІ СИТА .....	68
14.1	Природні молекулярні сита – цеоліти.....	69
14.2	Штучні молекулярні сита - синтетичні цеоліти.....	69
14.3	Штучні молекулярні сита - пористі стекла.....	70
15	ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ .....	71
15.1.	Природні волокнисті матеріали .....	71
15.2	Мінеральне волокно .....	72
15.3	Скляне волокно.....	72
15.4	Фізико-хімічні властивості скловолокна і матеріалів на їх основі .....	80
16	МОНОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ.....	83
16.1	Вирощування монокристалів .....	83
16.2	Вирощуванням з розчину .....	83
16.3	Вирощування кристалів з розплаву.....	84
16.4	Надчисті матеріали.....	87
16.5	Метод зонної плавки .....	88
17	ЗМІЦНЕННЯ СКЛА.....	89
17.1	Методи підвищення якості поверхні.....	89
17.2	Методи створення залишкових стискаючих напружень. ....	90
17.3	Бронескло .....	95
17.4	Способи виготовлення броньованого скла.....	95
18	МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ СТЕКОЛ.....	98
18.1	Класифікація функціональних покриттів по склу .....	98
18.2	Види стекол із плівковими покриттями.....	99
	ЛІТЕРАТУРА.....	103

## ВСТУП

Дисципліна «Силікатне матеріалознавство» передбачена навчальними планами для підготовки докторів філософії (PhD) за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Силікатне матеріалознавство - це галузь науки і техніки, яка займається дослідженнями з проблем хімії, фізико-хімії природної мінеральної сировини та техногенних продуктів, напівпродуктів і готових матеріалів, а також включає експериментальне розроблення і теоретичне обґрунтування нових ефективних та нетрадиційних хіміко-технологічних процесів переробки природних і техногенних матеріалів з метою одержання в'язучих речовин, керамічних матеріалів, скла, створення композиційних матеріалів та захисних покриттів.

Матеріалознавство — міждисциплінарний розділ науки, що вивчає можливість керування технологічними процесами виготовлення матеріалів з необхідними експлуатаційними властивостями.

У причинно-наслідковому ряді: сполука→речовина→матеріал→виріб правомірне застосування поняття «матеріал» можливе лише в тому разі, якщо з нього передбачається виготовлення певних виробів із заданими експлуатаційними властивостями. Вироби з таких матеріалів, як правило, мають довгостроково зберігати свої властивості.

Таким чином, матеріал - це свого роду товарна форма сировини, обраної через її специфічні експлуатаційні властивості, які реалізовані певними технологічними методами для одержання виробу (об'єкта) з певною геометрією для конкретного функціонування.

Поняття матеріалу строго невіддільно від інтересу, що може мати розглянута речовина для одержання готового виробу.

Кінцеві експлуатаційні показники властивостей готового виробу з даного матеріалу визначаються перебігом фізико-хімічних процесів у ланцюгу перетворень, починаючи зі складових хімічних елементів, його мікроструктури і макроскопічних характеристик впродовж утворення матеріалу і виготовлення з нього виробу.

Структура - одна з найважливіших складових матеріалознавства. Матеріалознавство вивчає структуру матеріалів від атомного масштабу до макрорівня. На атомарному рівні досліджуються як атоми, розташовуються у молекулах, кристалах і так далі. Багато електричних, магнітних, хімічних властивостей матеріалів закладаються на цьому рівні структури. Хімічний зв'язок і розташування атомів мають фундаментальне значення для вивчення властивостей і поведінки будь-якого матеріалу. Це передбачає вивчення і використання квантової хімії і фізики, хімії і фізики і твердого тіла, фізичної хімії.

Способи якими матеріалознавці досліджують структуру матеріалу: дифракція рентгенівських променів, електронів або нейтронів, різні форми спектроскопії і хімічного аналізу, хроматографія, термічний аналіз, електронна мікроскопія, ядерний магнітний резонанс і так далі.

Матеріали, атоми і молекули яких утворюють певні структури у наномасштабі (у діапазоні від 1 до 100 нм.) називаються наноматеріалами.

У багатьох матеріалах атоми або молекули утворюють агломерати, утворюючи об'єкти на нанорівні. Це обумовлює можливість появи безлічі їх цікавих електричних, магнітних, оптичних і механічних властивостей. В наш час наноматеріали є предметом інтенсивних досліджень через їх унікальні властивості.

Поняття мікроструктури і макроструктури стосується об'єктів з розмірами від 100 нм до декількох сантиметрів. Вони можуть сильно впливати на фізичні властивості, такі як міцність, ударна в'язкість, пластичність, твердість, корозійна стійкість, поведження при високих або низьких температурах, зносостійкість і так далі. Більшість традиційних матеріалів, в тому числі кераміка, мікроструктуровані.

Наука про матеріали спрямована на встановлення існуючих взаємозв'язків між хімічним складом (організацією будови на атомарному і молекулярному рівні) з мікроструктурними і макроскопічними властивостями матеріалів. Ця наука доповнюється технологією матеріалознавства, що займається виробництвом, обробкою і формуванням.

Наука про матеріали і відповідна інженерія мають чотири аспекти: синтез, виробництво і обробка, сполука і структура, властивості і характеристики.

Радикальні і революційні досягнення в області матеріалознавства можуть обумовлювати створення нових продуктів або навіть нових галузей. В існуючих сучасних технологіях фахівці з матеріалознавства можуть вносити додаткові поліпшення і усунення проблем з використовуваними в цей час матеріалами.

При виборі матеріалів для передбачуваного застосування варто враховувати наступні фактори: основні функції об'єктів і споруд, реалізація яких передбачена. Умови використання. Власна поведінка матеріалів: стійкість до руйнування, зношуванню, корозії, провідність і ін., поведження матеріалів при їхньому виробництві і перетворенні; поведження матеріалів стосовно навколишнього середовища; собівартість різних можливих рішень; Можливість переробки або утилізації.

Освоєння нових матеріалів з'явилося причиною декількох революцій в історії технологій. Матеріалознавство є однією з найстарших форм інженерії і прикладних наук. В наш час матеріалознавство є рушійною силою розвитку новітніх і революційних технологій.

Матеріалознавство має загальний характер і мультидисциплінарний підхід, що вимагає знання хімії і фізики в області фундаментальних наук, а також в області інженерії (механіка, теплотехніка, електротехніка, оптика, цивільне будівництво).

# 1 СИЛКАТИ І НЕОРГАНІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Силікатні матеріали – це різновид більш загального класу, так званих, тугоплавких неметалічних матеріалів. До них відносяться матеріали, утворені з хімічних елементів (неметалів) і їхніх сполук між собою (у тому числі також і з металами).

Більша їхня частина, що використовується в якості конструкційних матеріалів, відноситься до будівельних матеріалів, де переважне місце займають матеріали на основі оксидів  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , що складають великий клас силікатів.

До силікатних матеріалів належать ґрунтові і кам'яні природні матеріали, а також і матеріали, отримані штучно. Це в першу чергу кераміка (цегла, вогнетриви, черепиця, майоліка, порцеляна, фаянс), скло, склокристалічні матеріали (ситали), в'язучі матеріали (цементи і бетони), петрургічні матеріали (кам'яне литво). Ці матеріали переважно складаються з кристалічних фаз, за винятком склоподібних матеріалів. Аморфна склофаза є основою стеклол різного роду: будівельного, тарного, медичного, оптичного, кришталю, глазурей, емалей.

Особливо тугоплавкі неметалічні матеріали застосовують як високотемпературні матеріали. Це – шамот, динас, матеріали на основі тугоплавких оксидів (корунд, оксид магнію, цирконію, гафнію), карборундові матеріали, матеріали на основі нітридів кремнію, бору, алюмінію, вуглеграфітові матеріали, вуглецеві матеріали, слюдо-кристалічні матеріали і інші.

Тугоплавкі неметалічні матеріали можуть відзначатися особливими електрофізичними властивостями. Їх використовують як напівпровідникові матеріали. До них відносяться як елементи (Si, Ge, Se, C), так і сполуки металів з металами (арсеніди, антимоніди, фосфіди, оксиди, сульфідиди), а також і сполуки неметалів між собою. Деякі напівпровідникові матеріали застосовують в аморфному стані, наприклад, халькогенідні і оксидні напівпровідникові стекла. Діелектричні матеріали використовуються як електроізоляційні матеріали. Деякі з них використовують при створенні сегнетоелектриків, п'єзоелектриків, піроелектриків, радіопрозорих матеріалів.

Діелектричні матеріали, що мають високу магнітну проникність, застосовують як магнітні матеріали (ферромагнетики). Деякі оптичні матеріали змінюють свої оптичні властивості під зовнішнім впливом. На їх основі створені електрооптичні матеріали і магнітооптичні матеріали, застосовувані разом з напівпровідниковими матеріалами як оптоелектронні матеріали.

Неметалічні матеріали з підвищеною пористістю, завдяки низькій теплопровідності, використовують як теплоізоляційні матеріали.

Деякі матеріали із спеціальними фізико-хімічними властивостями також одержують із тугоплавких неметалічних матеріалів. Це - автоемісійні матеріали, термоелектричні матеріали, матеріали із заданою пористістю (молекулярні сита, пінисті матеріали), матеріали, що мають те або інше

відношення до проникаючої радіації або іонізуючого випромінювання (радіоактивні, радіопротекторні, радіаційно-стійкі, радіаційно-чутливі), матеріали, що експлуатуються при низьких тисках (електровакуумні матеріали, гетери), електротермічні матеріали, корозійностійкі, кислото- і лугостійкі матеріали.

Вироби з тугоплавких неметалічних матеріалів виготовляють в основному за керамічною технологією. Різні монокристали, скляні і склокристалічні вироби, петрургічні матеріали, емалі і глазури одержують із розплавів.

Силікати – це сполуки хімічних елементів із кремнієм, що перебувають у найвищому ступеню окислення і утворюють із киснем кремній-кисневі тетраедри  $[\text{SiO}_4]$ .

Залежно від концентрації кремнезему ( $\text{SiO}_2$ ) розрізняють орто-, піро-, мета-, дисилікати та інші прості силікати. Значно більш поширені складні силікати, які можуть містити кілька катіонів, а також аніони ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  і ін.), конституційну і кристалізаційну воду.

За характером структурних мотивів, утворених тетраедрами  $[\text{SiO}_4]$ , що є основними структурними елементами, у більшості кристалічних силікатів розрізняють силікати з ізольованими тетраедрами, ланцюгові, кільцеві, шаруваті, каркасні та інші.

Силікати - найпоширеніші сполуки в корі і мантії Землі (більше 82%), у місячних породах і кам'яних метеоритах.

У вивержених породах найпоширеніші (близько 85%) такі типи силікатів: *польові шпати* (каркасні), *фельдшпатоїди* (каркасні: лейцит, нефелін), *олівін* (острівний тип), *піроксени* і *амфіболи* (ланцюгові) і *слюди* (шаруваті).

У метаморфічних породах найпоширеніші ланцюгові (піроксени і амфіболи) і шаруваті силікати (слюди, глинисті мінерали).

Силікати переважно безбарвні, але наявність певних катіонів призводить до забарвлення. Зеленоватого ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$ ), червоного та коричневого ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  і  $\text{Mn}^{3+}$ ).

Відомо близько 150 простих силікатів і більше 1500 складних (здебільшого природних) мінералів.

Силікати відрізняються порівняно високими температурами плавлення (або розкладання) і тому використовуються для готування *вогнетривких матеріалів*. Найбільш висока температура плавлення в  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $2130^\circ\text{C}$ ) і  $2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $2325^\circ\text{C}$ ).

Синтетичні силікати кальцію ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) при замішуванні з водою набувають в'язучих властивостей і є головною складовою частиною портландцементного клінкера.

Ортосилікат магнію  $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$  (*форстерит*) у вигляді його *твердого розчину* з  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  (фаялітом) утворюють широко розповсюджений мінерал олівін (*базальти, габро, дуніти*). Широко поширені в природі також метасилікати: діопсид -  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  і енстатит  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ , що утворюють піроксени.

Ще частіше зустрічаються польові шпати:  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  (ортоклаз і ін. модифікації),  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  (альбіт) і  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (анортит) і їхні тверді розчини (*плагіоклази*) і проростання, що містяться в *гранітах, пегматитах, деяких базальтах і інших породах*.

При вивітрюванні із впливом вологи з польових шпатів утворюються глини, найважливішим мінералом яких є *каолінит*  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . При змішуванні з водою глини здобувають високу пластичність і тому використовуються для виготовлення різних керамічних виробів. Металургійні *шлаки* складаються переважно із силікатів (ортосилікату кальцію, фаяліту, мелілітів і інших). Багато силікатних розплавів при охолодженні утворюють стекла. Найпростіше силікатне скло має склад приблизно  $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$

Крім стекел, що не містять кристалічних фаз, набули значення силікатні матеріали зі стекел з початковою стадією кристалізації — *ситали*. Отримані ситали, що містять оксиди літію, магнію, алюмінію і кремнію з нульовим коефіцієнтом теплового розширення. Вони, використовуються в приладобудуванні, наприклад для створення дзеркал гігантських телескопів. На основі скляного волокна виготовляють негорючі скляні тканини, використовувані для тепло- і електроізоляції. Зі скловолокна виготовляють також світловоди, застосовувані в техніці, у медичній практиці.

Водні силікати (цеоліти) послужили основою для створення адсорбентів і матеріалів молекулярних сит, проникних для молекул строго певної величини.

Для синтезу силікатів найчастіше використовують процеси спікання спресованих сумішей порошків; гаряче пресування сумішей порошків; гідротермальну обробку при високих параметрах водяної пари; плавлення компонентів з наступним одержанням виробів виливанням, пресуванням, видуванням, прокаткою або витягуванням.

Серед силікатів найбільше застосування одержали силікатні будівельні матеріали (керамічні матеріали, в'язучі матеріали, шлакоситали, петрургічні матеріали, пінисті матеріали, скло і вироби з них), вогнетривкі матеріали (шамотні на основі глин, мулітові, форстеритові, цирконові), технічна і побутова кераміка (включаючи порцеляну і фаянс), цеоліти, поверхнево-активні добавки на основі монтморилонітових глин.

## 2 КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ

### 2.1 Класифікація

За сучасною західноєвропейською термінологією термін «кераміка» включає в себе практично всі тугоплавкі неметалічні матеріали, у тому числі і склоподібні. За традиційною вітчизняною термінологією під поняття «кераміка» підпадають полікристалічні матеріали, які одержують спіканням природних глин і їхніх сумішей з мінеральними добавками, а також оксидів металів і інших тугоплавких сполук. У більшості випадків вони є оксигенвміщуючими сполуками. До них відносяться: силікатні (на основі глин і інших силікатів); із чистих тугоплавких оксидів металів (Be, Mg, Al, Zr, Hf та інших). До безкисневих керамічних матеріалів належать матеріали з карбідів, нітридів, боридів і силіцидів.

Розрізняють керамічні матеріали пористі і щільні; грубі з неоднорідною будовою, і тонкі з дрібнокристалічною будовою.

До грубої пористої кераміки (водопоглинення не нижче 5-10%) належить більша частина будівельних силікатних керамічних матеріалів: будівельна цегла, черепиця, теракота, керамічні плитки, стінна майоліка, деякі вогнетривкі матеріали, абразивні матеріали і інші, до грубої щільної кераміки (водопоглинення не вище 10%) - клінкер, кислотостійка цегла, плитки для підлоги і т. п.

До тонкої пористої кераміки відносяться фаянс, напівпорцеляна, майоліка. До тонкої щільної кераміки - порцеляна, багато вогнетривких матеріалів, що зокрема мають підвищену вогнетривкість і, що складаються із чистих тугоплавких оксидів металів, нітридів, карбідів, силіцидів, безкисневих сполук, а також керамічне ядерне пальне, радіокераміка і т.п., а також матеріали електротехнічного призначення.

### 2.2 Основні характеристики

Щільність. Щільність керамічних матеріалів із силікатів  $2,25 \div 2,80 \text{ г/см}^3$ , з алюмосилікатів  $3,0 \div 4,5 \text{ г/см}^3$ , з оксидів важких металів  $4,5 \div 9,0 \text{ г/см}^3$  і вище.

Пористість. Переважна частина будівельних керамічних матеріалів, фаянс, вогнетривкі та теплоізоляційні матеріали мають відкриту пористість  $15 \div 20\%$ , а деякі теплоізоляційні матеріали - до  $90\%$ . Закритою пористістю відрізняються порцеляна, кислотостійкі матеріали. Близька до нуля пористість спеціальних керамічних матеріалів (наприклад, прозорої кераміки). Відкрита пористість утворюється вже при формуванні, поступово переходячи в закритую при значному спіканні.

Температура плавлення. Визначається хімічним складом і дорівнює температурі плавлення речовини тільки в однофазних матеріалах, що плавляться конгруентно. Для двофазних і більш складних за фазовим складом матеріалів може бути обумовлений характерний інтервал плавлення.

Вогнетривкі керамічні матеріали замість температури плавлення характеризують вогнетривкістю. Їхні температури плавлення (вогнетривкості) 900-3000°C.

Коефіцієнт термічного розширення. Коефіцієнт термічного розширення керамічних матеріалів залежить від температури, фазового складу і кристалічного стану. Коефіцієнт термічного розширення керамічних матеріалів, що складаються з фаз із різкою анізотропією теплового розширення (наприклад,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ), може бути близьким до нуля або менше нуля (у вузькому інтервалі температур). Низький і сталий у широкій температурній області коефіцієнт термічного розширення ( $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) - у керамічних матеріалів на основі кварцового скла, найбільш значний - у матеріалів на основі оксидів з простою кристалічною решіткою (наприклад, в  $\text{MgO}$  —  $(13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ , середній  $(5-8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  - у силікатних).

Теплопровідність. Коефіцієнт теплопровідності залежить від складу, структури і температури. У кристалічних керамічних матеріалів він визначається пружними коливаннями решітки. Через збільшення гармонічності коливань при підвищенні температури їхній коефіцієнт теплопровідності знижується з ростом температури. У пористих керамічних матеріалів теплопровідність знижується при підвищенні пористості.

Термостійкість. Стійкість до термічного удару залежить як від хімічного складу, так і від структури, збільшуючись із ростом міцності, зниженням модуля пружності і коефіцієнта термічного розширення матеріалу.

Міцність. Більшість керамічних матеріалів (крім вогнетривких) використовують при низьких температурах. У цих умовах всі керамічні матеріали руйнуються крихко. Межа міцності керамічних матеріалів на розтяг приблизно у 10 разі менше межі міцності на стиск. Межа міцності на вигин становить  $1,1 \div 1,3$  від межі міцності на розтяг. Межа міцності на вигин змінюється від 10 до 600 МПа, межа міцності на стиск - від 20 до 10000 МПа. На міцність впливають розмір зразків (масштабний фактор міцності) і пористість.

Пружність. Пружні властивості залежать від пористості, фазового складу і будови кристалічної решітки фаз, що утворюються в матеріалі. Модуль пружності становить  $(0,4 \div 3,7) \cdot 10^5$  МПа. З підвищенням температури модуль пружності зменшується

Електричні властивості. Більшість керамічних матеріалів - електроізоляційні матеріали, деякі (наприклад, кераміка з оксидів металів зі змінною валентністю, ферити) - напівпровідникові матеріали. Питомий опір при низьких температурах визначається переважно поверхневим опором, що мало залежить від складу, а при високих температурах об'ємний опір у значній мірі залежить від концентрації домішкових і нестехіометричних дефектів.

Хімічна стійкість. Керамічні матеріали, за рідким винятком стійки до води і розчинів кислот. Силікатні керамічні матеріали стійки до кислот, крім фторводневої кислоти і кислих фторидів, а також (при підвищених температурах) - концентрованих розчинів фосфорних кислот і кислих фосфатів.

Міцними розчинами їдких лугів при підвищених температурах вони руйнуються, що пов'язане з утворенням розчинних лужних силікатів.

Керамічні матеріали з оксидів, що не відносяться до силікатів, руйнуються міцними мінеральними кислотами. Виняток - кераміка з оксиду алюмінію, яка стійка у фторводневій кислоті, але руйнується фосфорною кислотою і розплавленими лугами.

При нагріванні на повітрі керамічні матеріали, за винятком матеріалів з безкисневих сполук, стійкі і не окислюються до температури плавлення.

### 2.3 Технологія

Силікатні керамічні матеріали одержують із глин з добавками або без добавок речовин, що опіснюють (природних сипучих матеріалів, наприклад піску, або спеціально приготовлених, наприклад шамоту). Кількість добавок визначається пластичністю глиняно-водної суміші. Для підвищення щільності і водонепроникності на робочу поверхню наносять глазур, а для зміни її кольору - ангоб.

Заготовки одержують із пластичної маси або з напівсухого порошку. Вологість пластичної маси  $15\div 25\%$ , напівсухого порошку  $5\div 10\%$ . Вироби із пластичної маси формують видавлюванням на шнекових (стрічкових) пресах. Одержану із преса заготовку (стрічку) розрізають на вироби потрібної довжини (цегла, труби і т.п.). Іноді вироби формують, заповнюючи масою пористу форму (головним чином, гіпсову). Сформовані вироби сушать у сушарках, а потім спікають у печах для випалу.

Вироби з напівсухих порошоків пресують у металевих формах під тиском 15-100 МПа. Властивості будівельних керамічних матеріалів залежать від складу глини і способу виготовлення. Їхній колір від білого (плитки та цегла для облицювання стін) до червоного або бурого (залежно від кількості оксидів заліза і титану в глинах).

Керамічні матеріали господарського і побутового призначення виготовляють із природної сировини (глини, каоліну, кварцу, польового шпату), яка не містить домішок оксидів заліза. При виготовленні виробів з порцеляни, фаянсу або майоліки до складу шихти вводять не менш  $30\div 80\%$  глини і каолінів.

Керамічні матеріали технічного призначення (електротехнічна порцеляна, кислотостійкі і вогнетривкі матеріали класу шамоту, динасу та ін.) також виготовляють із природної сировини; радіофарфор - із суміші природних матеріалів із синтетичними хімічними продуктами; п'єзокерамічні вироби, ферити і інші - із синтетичної сировини.

Керамічні матеріали, виготовлені без застосування глини (наприклад, сегнетоелектричні матеріали, вогнетривкі матеріали із чистих оксидів), виготовляють із використанням пластифікуючих добавок типу клеїв. З маси з  $5\div 15\%$  пластифікуючих добавок пресуванням, екструзією або іншими способами формують вироби. Після сушіння їх піддають випалу.

### 3 ВОГНЕТРИВИ

Вогнетриви - неметалічні матеріали, що відрізняються підвищеною стійкістю до дії високих температур. Розрізняють власне вогнетриви, матеріали з стійкістю в інтервалі  $1580\div 1770^{\circ}\text{C}$ , високо-вогнетриви -  $1770\div 2000^{\circ}\text{C}$  і вищої вогнетривкості (вище  $2000^{\circ}\text{C}$ ).

До власне вогнетривких матеріалів відносяться динасові, кварцові, напівкислі і шамотні. До високовогнетривких - високогленоземісті, доломітові, форстеритові, хромітові, карборундові. До матеріалів вищої вогнетривкості - магнезитові (периклазові), шпінельні, хромомagneзитові, магнезито-хромітові, цирконієві, цирконові, коксові, графітові; із чистих оксидів і матеріали на основі безкисневих тугоплавких сполук.

#### 3.1 Силікатні вогнетриви

**Динасові вогнетриви** складаються, в основному, із кремнезему (у вигляді тридиміту і кристобаліту) з невеликою кількістю оксиду кальцію. Виготовляють їх з мелених *кварцитів* пресуванням і випалом при температурі  $1400\div 1500^{\circ}\text{C}$ .

**Кварцові вогнетриви** містять близько 99%  $\text{SiO}_2$ . Відрізняються підвищеною *термостійкістю*, їхній коефіцієнт *термічного розширення* невеликий - порядку  $(0,3\div 3,0)\cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . Такі вогнетриви виготовляють плавленням природного кварцу або чистого кварцового піску в електричних печах при температурі  $1750^{\circ}\text{C}$  (*кварцове скло*), або формуванням порошку кварцового скла с органічним пластифікатором і подальшим спіканням при температурі  $1400\div 1600^{\circ}\text{C}$  (спечені кварцові вогнетриви). Вони використовуються в печах для варки деяких видів стекол.

**Напівкислі вогнетриви** складаються з кремнезему ( $70\div 80\%$ ) і оксиду алюмінію ( $15\div 25\%$ ). Характеризуються відносною стійкістю в контактi з «кислими» силікатними розплавами і *шлаками*, що містять  $60\div 75\%$   $\text{SiO}_2$ . Одержують їх найчастіше із суміші вогнетривкої *глини* і меленого кварцу або кварциту, нерідко використовують також природні так звані «напівкислі» глини або первинні каоліни. Виготовляють пресуванням пластичних або напівсухих сумішей з наступним сушінням і випалом при температурі  $1250\div 1300^{\circ}\text{C}$ . Напівкислі вогнетриви - найдешевший вид вогнетривких матеріалів використовуваний як замітники шамотних вогнетривів (при полегшених умовах експлуатації).

**Шамотні вогнетриви** містять  $50\div 70\%$   $\text{SiO}_2$  і  $28\div 46\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Одержують їх з високоякісної вогнетривкої глини з добавкою ( $50\div 60\%$ ) цієї ж глини, але попередньо обпаленої і розмеленої (власне *шамоту*). Виготовляють пластичним формуванням або пресуванням суміші, сушінням і випалом при температурі  $1300\div 1450^{\circ}\text{C}$ , а також пресуванням з напівсухої суміші з наступним прискореним сушінням і випалом.

**Високоглиноземісті вогнетриви** містять більше 45%  $Al_2O_3$ . Характеризуються підвищеною міцністю при високих температурах. Одержують їх з вогнетривких глин з добавками природних (наприклад, *андалузиту, кіаніту, корунду*) або синтетичних (*муліту*, алунду, глинозему та інших матеріалів для підвищення вмісту оксиду алюмінію і збільшення вогнетривкості. Технологія їхнього виготовлення аналогічна технології одержання шамотних матеріалів, однак температура випалу більш висока ( $1450\div 1650^\circ C$ ). Високоглиноземісті вогнетриви використовують у склепіннях металургійних печей, в електричних, скловарних і тунельних печах. Вироби із чистого оксиду алюмінію знаходять застосування в пристроях для нагрівання, плавлення і інших видів обробки матеріалів при температурі не вище  $1800\div 1850^\circ C$ , у радіотехніці і квантовій електроніці.

**Доломітові вогнетриви** містять близько 30%  $MgO$ , 45%  $CaO$  і 15%  $SiO_2$ . Відрізняються високою стійкістю відносно основних розплавів. Одержують їх з обпаленого природного *доломіту*. Суміш пресують разом з безводними пластифікаторами (смолою, пеком), а потім обпалюють у безкисневому газовому середовищі. Застосовують для футеровки сталеплавильних конверторів і індукційних печей, у вигляді порошку - для заправлення подин мартенівських і електросталеплавильних печей.

**Форстеритові вогнетриви** одержують із природної сировини (*дунітів, серпентинітів, талько-магнезитів і інших речовин*) з добавкою оксиду магнезю або без нього. Характеризуються значною стійкістю відносно основних шлаків. Виготовляють їхнім випалом або плавленням суміші в дуговій печі, розмелом, готуванням шихти з добавкою пластифікаторів, пресуванням і випалом при температурі  $1400\div 1550^\circ C$ . Застосовують для кладки верхніх рядів насадок регенераторів мартенівських печей.

**Хромітові вогнетриви** одержують із природного *хроміту*, що містить  $35\div 40\%$   $Cr_2O_3$ . Хроміт розмелюють, готують шихту із пластифікаторами, сушать і обпалюють. Використовують ці вогнетриви у вигляді набивних мас і хромітової цегли.

**Магнезитові вогнетриви** складаються, головним чином, з окису магнезю, домішки — оксиди кремнію, алюмінію, заліза, кальцію і ін. Характеризуються високою стійкістю проти дії основних шлаків. Вогнетриви одержують із природного *магнезиту*, або хімічно очищеного оксиду магнезю.

Магнезитову сировину випалюють або плавлять у дуговій печі, розмелюють, готують шихту з добавкою пластифікатора (водяних розчинів сульфатцелюлозної барди і ін.), пресують і обпалюють при температурі  $1550\div 1700^\circ C$ . Застосовують такі вогнетриви переважно для футеровки мартенівських і електросталеплавильних печей. Вироби із чистого оксиду магнезю використовують як захисні чохла термопар, тиглів для плавки металів.

**Шпінельні вогнетриви** містять, в основному, *шпінель* - сполуку  $MgO \cdot Al_2O_3$ . Одержують із суміші магнезіального компонента (магнезиту, оксиду магнезю) і глиноземистого (бокситу, технічного глинозему). Синтез шпінелі здійснюється реакціями в твердих фазах при випалі суміші, рідше —

плавленням в електродугових печах. Технологія виготовлення шпінельних вогнетривів аналогічна технології виготовлення магнезитових вогнетривів. Шпінельну суміш застосовують також як вогнетривку зв'язуюче при виготовленні термічно стійкої магнезитової цегли.

**Хромомагнезитові і магнезито-хромітові** вогнетриви складаються, в основному, із хроміту (обпаленого) і магнезиту. Магнезито-хромітові вогнетриви відрізняються від хромомагнезитових переважним вмістом у шихті магнезиту (більше 70%). Вогнетриви характеризуються підвищеною термостійкістю при оптимальному вмісті хроміту (12÷18%). Виготовляють їх аналогічно магнезитовим вогнетривам. Застосовують для кладки склепінь мартенівських печей, в електросталеплавильних печах і конверторах, у кольоровій металургії.

**Цирконієві вогнетриви** одержують із природного збагаченого і очищеного або хімічно виділеного чистого двоокису цирконію. Мають високу вогнетривкість (2500°C), шлакостійкість, особливо проти кислих шлаків, низьку теплопровідність. Цирконієві вогнетриви застосовують у якості високотемпературних теплоізоляторів (до температури 2000÷2300°C), пічної футеровки, тиглів для плавки деяких металів і кварцового скла, нагрівачів для печей, експлуатованих на повітрі до температури 2000°C.

**Цирконові вогнетриви** містять, в основному, двоокис цирконію і кремнезем. Одержують їх із природного збагаченого концентрату *циркону*. Технологія виготовлення аналогічна технології одержання цирконієвих вогнетривів. Використовують їх у якості футеровки соляних ванн для загартування сталевих виробів, вкладишів у ємності для безперервного розливання сталі.

#### **Баделіто-корундові вогнетриви (бакори).**

Містять три оксиди:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ . На відміну від всіх зазначених вище вогнетривів, які виготовляються по керамічній технології (випалом і спіканням порошків), відносяться до категорії плавлених вогнетривів. Виготовляються плавленням оксидів або їхніх сумішей в електричних печах при температурі 2100÷3000°C і виливанням у форми з наступним *відпалом* виливків. Найперспективніший вогнетрив для сучасних високотемпературних печей.

### **3.2 Карбонові вогнетриви**

**Карборундові вогнетриви** містять, в основному, карбід кремнію (карборунд). Відрізняються високою механічною міцністю, твердістю, високою *теплопровідністю* і термостійкістю. Виготовляють їх в електричних печах нагріванням до температур вище 2000°C суміші кварцового піску і нафтового коксу з деякими добавками (при температурі 2000÷2200°C із шихти утворюється карбід кремнію). Карборундові вогнетриви використовують як нагрівачі електричних печей («силітові» і «глобарові» стрижні), муфелів, для футеровки поду методичних печей.

**Коксові вогнетриви** містять 30÷92% карбону. Відрізняються високою вогнетривкістю (вище 2000°C). Одержують їх з коксу або термоантрациту з добавкою смоли, що складається з пеку, антрацитового масла і бітуму. Вихідну суміш формують і пресують, а потім обпалюють при температурі 1400÷1450°C. Ці вогнетриви застосовують для кладки подини і горна доменних печей, а також у печах для плавки кольорових металів.

**Графітові вогнетриви** також містять 30÷92% карбону. Одержують їх з *графіту* (близько 35%), вогнетривкої глини (35÷45%) і шамоту (10÷40%). Вихідну суміш піддають формуванню і випалу. Із графітових вогнетривів виготовляють тиглі і реторти для плавки сталі і кольорових металів, пробки і склянки для розливочних ковшів. Графітові (як і коксові) вогнетриви використовують у відновних середовищах, оскільки при температурі вище 600°C вони окислюються.

### 3.3 Вогнетриви на основі безкисневих тугоплавких сполук

Їх одержують із *карбідів, нітридів, силіцидів, боридів* або *сульфідів*, що мають температури плавлення або дисоціації більше 2000°C, а також їхніх сумішей з деякими оксидами. Виготовлення вогнетривів на основі безкисневих сполук полягає в синтезі тої або іншої сполуки, одержанні із суміші порошку і пластифікатору заготовок (пресуванням, екструзією або литтям з водних або термопластичних шлікерів) і випалі в печах з відновним або нейтральним газовим середовищем (водню, азоту, аргону, гелію). Крім того, застосовується метод виготовлення вогнетривів пресуванням порошків при високих температурах (1500÷2000°C) у графітових формах. Цей метод забезпечує одержання практично безпористих вогнетривів (особливо щільних).

### 3.4 Класифікація вогнетривів

Вогнетривкі матеріали підрозділяють:

- за формою і розмірами - на нормальну цеглу «прямій» і «клиновий», вогнетриви фасонні прості, складні і особливо складні;
- за способом виготовлення - на вогнетриви, отримані із пластичних мас (при наявності в шихті глини), з непластичних мас, а також виливком з розплаву або випилюванням з масивів гірських порід і сплавлених блоків;
- за видом термічної обробки - на випалювальні і безвипалювальні;
- за щільністю - на особливо щільні (пористість менш 3%), високощільні (10÷20%), звичайні (20÷30%), термоізоляційні, або легковагі (пористість 45÷85%).

Розрізняють також вогнетриви штучні (цегла, труби, плити і ін.) і не штучні (порошки, розчини, обмазки, бетони, мертелі, набивні маси), які використовують для футеровки і заповнення швів між вогнетривами при кладці печей.

## 4 СКЛЮ

Стеклами називають аморфні тверді тіла, які одержують зазвичай переохолодженням рідин або розплавів, незалежно від складу, будови і температурної області затвердіння останніх. В результаті поступового зростання в'язкості скла набувають механічних властивостей твердих тіл і фіксовану аморфну структуру, причому перехід з рідкого у твердий стан зворотній.

Аморфний стан - конденсований стан речовини, головна ознака якого - відсутність атомної або молекулярної решітки, тобто тривимірної періодичності структури, характерної для *кристалічного стану*. Аморфні тіла ізотропні, тобто їхні властивості (механічні, оптичні, електричні та ін.) не залежать від напрямку.

### 4.1 Термодинамічні аспекти склоподібного стану

Скло перебуває у термодинамічно нерівноважному (метастабільному) стані. Скляні розплави при охолодженні проходять критичну температурну зону (зону можливої кристалізації) і застигають метастабільно як переохоложені рідини. При подальшому охолодженні в них «заморожується» рідиноподібна структура. Вони виглядають як речовина, що застигла у вигляді рідини з нескінченно високою в'язкістю. Скло перебуває, так сказати, між рідким і твердим станом, у якому не пройшов процес кристалізації.

При глибокому переохолодженні рідини необмежено знижується рухливість складових її часток (атомів, молекул) і відбувається "заморожування" структури ближнього порядку рідини. Процес переходу переохолодженої рідини в склоподібний стан називається склованням.

Через те, що верхня температура інтервалу скловання звичайно набагато нижче температури ліквідусу, у склоподібний стан можуть переходити тільки речовини, схильні до переохолодження, тобто здатні пройти при охолодженні підліквідусну область температур без появи ознак кристалізації. Чим швидше проводиться охолодження, тим більше ймовірність, що даний розплав буде отриманий в склоподібному стані.

Отже, при охолодженні розплаву, в'язкість якого в силу особливостей його молекулярної будови дуже велика і при цьому стрімко наростає, часточки речовини (атоми або молекули) за час охолодження не в змозі переміститися по відношенню один до одного так, щоб утворити кристалічні зародки і дати їм розвинути в кристали.

Скляна не мають певної температури затвердіння або плавлення. Обидва ці процеси відбуваються поступово в деякому температурному інтервалі. При охолодженні розплаву рухливість складових її часток знижується поступово, що проявляється в поступовому зростанні в'язкості. При цьому розплав переходить із рідкого в пластичний стан, і тільки потім - у твердий (процес скловання).

Температурний інтервал, у якому відбувається процес скловання, або зворотний йому процес розм'якшення, називається інтервалом скловання і обмежений двома температурами: з боку високих температур  $T_f$ , з боку низьких температур  $T_g$  (температура скловання). При температурі нижче  $T_g$  скло має властивості твердого пружного тіла з крихким руйнуванням. Температура  $T_f$  є границею пластичного і рідкого станів. Вище  $T_f$  скло – типова рідина, нижче  $T_g$  скло – типове тверде тіло. Багато фізико-хімічних властивостей скла в цьому інтервалі змінюються аномально. Тому цей інтервал ще називають «аномальним інтервалом».

Всі фізичні властивості при склованні змінюються з температурою по кривих двох типів (рис.1).

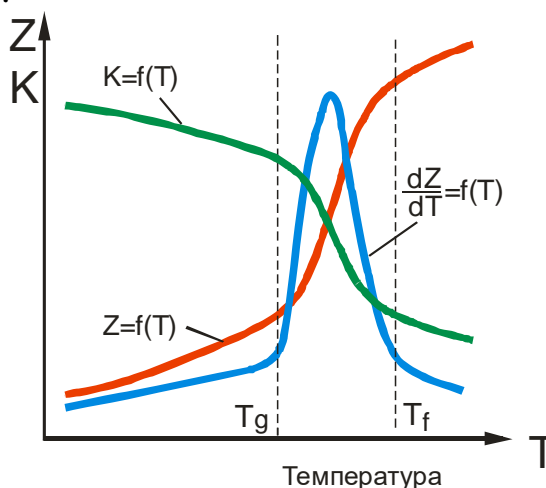


Рис. 1 Два типи температурних залежностей властивостей при переході зі склоподібного стану в рідкий

Температурні залежності типу I дають різні функції стану, які позначені Z. Це можуть бути: об'єм, внутрішня енергія, ентропія, теплоємність і ін. Залежності типу II (позначені K) характерні для кінетичних або динамічних характеристик, наприклад для швидкості ультразвуку, модулю пружності, логарифму в'язкості, логарифму електричного опору і інших фізичних величин.

## 4.2 Характерні властивості стекл

**Прозорість.** Характеризується повною відсутністю в ньому міжзеренних границь або включень, що розсіюють світло.

**Ізотропність.** Властивості однакові, незалежно від напрямку, по якому їх вимірюють. Оптична анізотропія може виникнути в склі в результаті дії напруг, що розтягують або стискають (явище оптичної анізотропії).

**Газопроникність.** Скло проникне для таких малих часток, як іони натрію, і поводить себе подібно електролітичному провіднику, що пояснюється досить «відкритим» характером структури. Подібним же чином деякі стекла проникні для невеликих атомів таких газів, як водень і гелій.

Речовини в склоподібному стан крихкі, мають раковистий злам при відколі.

За електричними властивостями більшість стекол — діелектрики (силікатні стекла), але є велика група речовин, що мають у склоподібному стані властивості напівпровідників (халькогенідні стекла).

### 4.3 Хімія і будова стекол

#### Склоутворювачі.

Оксиди, що самі по собі утворюють стекла при охолодженні їхніх розплавів, називають склоутворюючими або сіткоутворюючими оксидами завдяки їхній здатності створювати безперервні тривимірні хаотичні сітки.

Скловидний кварц  $\text{SiO}_2$ , оксид германію  $\text{GeO}_2$ , оксид фосфору  $\text{P}_2\text{O}_5$  і оксид арсену  $\text{As}_2\text{O}_3$  — це стекла, структура яких побудована з окремих тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{GeO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$  і  $[\text{AsO}_4]^{3-}$ . Скловидному оксиду бору більш притаманна трикутна конфігурація  $[\text{BO}_3]^{3-}$ , але за певних обставин він може утворювати також і тетраедри  $[\text{BO}_4]^{5-}$ .

Залежно від основних склоутворюючих компонентів розрізняють стекла оксидні: силікатні ( $\text{SiO}_2$ ), алюмосилікатні ( $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ ), боросилікатні ( $\text{B}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ ), бороалюмосилікатні ( $\text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ ), алюмофосфатні ( $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ ), бороалюмофосфатні ( $\text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ ), алюмосилікофосфатні ( $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ ), фосфорванадатні ( $\text{P}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5$ ), силікотитанатні ( $\text{SiO}_2, \text{TiO}_2$ ) і силикоцирконатні ( $\text{SiO}_2, \text{ZrO}_2$ ); халькогенідні: халькогеніди миш'яку ( $\text{As}_2\text{S}_3, \text{As}_2\text{Se}_3, \text{As}_2\text{Te}_3$ ), сурми ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ), талію ( $\text{Tl}_2\text{Se}$ ) і ін.; галогенідні: фторберилатні ( $\text{BeF}_2$ ).

Найбільш широке застосування одержали стекла силікатні, алюмосилікатні, боросилікатні і бороалюмосилікатні.

#### Модифікатори

До складу багатьох стекол для регулювання властивостей вводять модифікатори: оксиди літію ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), калію ( $\text{K}_2\text{O}$ ), натрію ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), берилію ( $\text{BeO}$ ), кальцію ( $\text{CaO}$ ), магнію ( $\text{MgO}$ ), стронцію ( $\text{SrO}$ ), барію ( $\text{BaO}$ ), цинку ( $\text{ZnO}$ ), кадмію ( $\text{CdO}$ ), свинцю ( $\text{PbO}$ ), заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) і ін.

Оксиди цієї категорії самі не здатні створювати суцільну сітку, але їхня дія, зводиться звичайно до розпушення (ослаблення) сітки скла. Їх введення у кварцове скло супроводжується структурними змінами. Замість містка з іонів кисню, що з'єднував два тетраедри  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , тепер є два незв'язаних іони кисню, які мають кожний по одному негативному заряду, які компенсуються позитивними зарядами катіонів-модифікаторів. Вони розташовуються в «дірах», або між вузлами структурної сітки.

#### Проміжні оксиди

Проміжним оксидом називають такий оксид, що сам звичайно не здатний утворювати скло, але який бере участь в утворенні сітки скла разом з іншими оксидами. Оксид алюмінію — типовий приклад проміжного оксиду. У кристалах іон алюмінію бере участь у чотириразовій або шестиразовій координації з киснем, утворюючи тетраедричні  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  або октаедричні  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  групи. Тетраедричні групи здатні заміщати тетраедри  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  у силікатній решітці.

Оскільки іон алюмінію має заряд 3, а не 4, як в іона кремнію, для електричної рівноваги необхідний додатковий позитивний заряд. Цій вимозі задовольняє наявність одного іона лужного металу на тетраedr  $[AlO_4]^{5-}$ , причому іони лужного металу можуть розташовуватися в проміжках, між вузлами та між тетраедричними групами.

#### 4.4 Властивості розплавів стекол

##### В'язкість

В'язкість - це міра опору рідких тіл в'язкому плину.

У технології скла доводиться зважати на зміну в'язкості в колосальних межах. Так, при максимальних температурах варіння (порядку  $1500^{\circ}C$  і більше) в'язкість приймає мінімальні значення  $\sim 10$  Па·с (іноді і менше). При кімнатній температурі в'язкість скла оцінюється величиною  $\sim 10^{18}$  Па·с (іноді і більше). Тому на практиці значення в'язкості представляють у вигляді десяткового логарифма  $\lg \eta$ .

При охолодженні розплаву скла і досягненні значень, при якому  $\lg \eta = 12$ , в'язка течія у ньому стає неможливою, скло стає остаточно «крихким» тілом. Для всіх технологічних процесів, що відбуваються при низьких температурах, в'язкість перестає бути визначальним параметром.

Знання температурної залежності в'язкості  $\eta = f(T)$  дуже важливе для технологів. В'язкістю обумовлюється температурний режим у печі, швидкість перебігу реакцій склоутворення, хід посвітління, різні прийоми вироблення і формування виробів, режими відпалу і загартування.

Характер ходи температурно-в'язкісної кривої визначає так звану «довжину» скла. «Довжина» скла оцінюється величиною температурного інтервалу  $\Delta T$ , що відповідає в'язкісному інтервалу виробітки скломаси  $\eta_1 - \eta_2$ .

Усе вище сказане представлено на рис. 2.

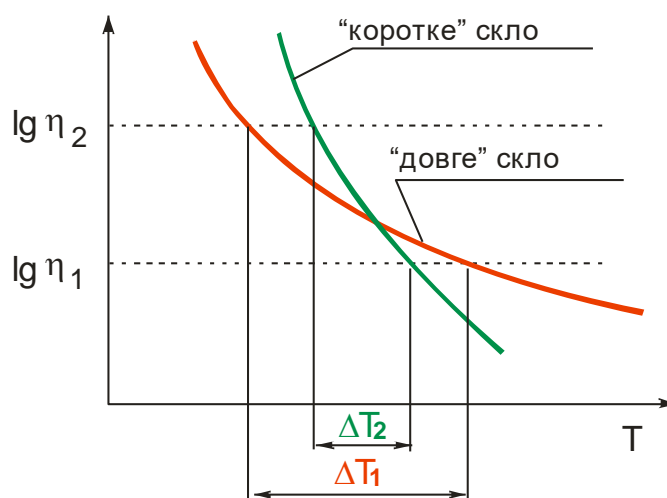


Рис. 2. Температурна залежність в'язкості «довгих» і «коротких» стекел

Найбільш в'язке скло – кварцове ( $\text{SiO}_2$ ). Для силікатних стекол всі оксидні добавки можна розділити на три групи. Оксиди, що знижують в'язкість:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ . Оксиди, що підвищують в'язкість:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Оксиди, що роблять складний вплив на в'язкість (залежно від їх вмісту і температури):  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ .

**Поверхневий натяг.** Поверхневий натяг є одним з факторів формоутворення виробів. Поверхневий натяг дозволяє без застосування формувальних поверхонь одержати баночку, тобто товстостінний сферичний пузир з в'язкої скломаси. Це первинна заготівка для багатьох виробів, що видуваються вручну за допомогою складовної трубки.

Значення поверхневого натягу впливає на процес гомогенізації, освітлення скломаси на процеси формування виробів, на взаємодію з вогнетривами.

### **Кристалізаційна здатність скломаси**

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 нескінченно довго, не змінюючись. Тільки лише в певному температурному інтервалі ймовірність кристалізації приймає кінцеве значення.

Розрізняють процеси самочинної (спонтанної) і примусової (каталізованої) кристалізації стекол. У традиційному склоробстві самочинна кристалізація скломаси є дуже великою вадою, Примусова кристалізація має місце в технології склокристалічних матеріалів - ситалів.

## **4.5 Властивості стекол**

**Щільність.** Із силікатних стекол мінімальна щільність у кварцового скла  $2,2 \text{ г/см}^3$ . Введення оксидів підвищує щільність скла, особливо  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  і деяких інших і при 80%  $\text{PbO}$  наближається до  $6 \text{ г/см}^3$ ). Термічне загартування (інтенсивне охолодження) знижує щільність.

**Міцність.** На розтяг скло працює дуже погано. При випробуванні на розрив має місце дуже погана відтворюваність результатів. Міцність змінюється в межах:  $\sigma = 50 \div 100 \text{ МПа}$ . Міцність скляного волокна досягає  $3000 \div 4000 \text{ МПа}$ , тому що менше поверхневих дефектів. Теоретична міцність скла на розрив повинна досягати  $10000 \text{ МПа}$ . Міцність на стиск значно вище, ніж на розтяг, приблизно в 10 разів. Змінюється в межах  $\sigma_c = 500 \div 2000 \text{ МПа}$ . Міцність на вигин на 10÷15% вище міцності на розтяг. Підвищують міцність оксиди:  $\text{CaO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ . На міцність скла істотний вплив чинять поверхнево-активні речовини. Міцність скла у вологій атмосфері значно нижче, ніж у сухій. Це пояснюється тим, що на поверхні скла завжди знаходяться здатні до набрякання гелі кремнієвої кислоти. Вони, перебуваючи в

поверхневих мікротріщинах, під дією вологи збільшується в об'ємі, що полегшує розрив скла.

### **Пружність**

Залежно від хімічного складу скла модуль пружності може коливатися від 48000 до 83000 МПа. При введенні в скло оксидів CaO і B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 12%) значення модуля пружності підвищується, при введенні лужних оксидів - знижується.

### **Хімічна стійкість скла**

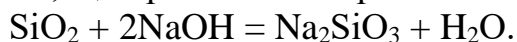
Корозійні агенти, що діють на скло, можуть бути розділені на дві групи:

- атмосферна волога, вода, розчини кислот, нейтральні і кислі розчини солей змінюють, розчиняють або руйнують тільки силікати, що входять до складу скла. Утвориться захисна плівка, що сповільнює процес його руйнування;
- розчини лугів, карбонатів і інші розчиняють кремнезем, захисна плівка не утворюється, скло руйнується з постійною швидкістю, якщо продукти руйнування видаляються з поверхні скла.

Механізм водної (гідролітичної) корозії зводиться до наступної реакції:



Під дією лугів зв'язки Si-O-Si кремнеземистого каркасу скла руйнуються внаслідок реакцій розчинення, що протікають за рівнянням:



### **Теплові властивості стекол**

**Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР).** Від ТКЛР в основному залежить стійкість скла при різких змінах температури (термічна стійкість). Для силікатних стекол ТКЛР має інтервал значень від 30 до 130  $10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Особливе положення займає кварцове скло - 5  $10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , а також скло Вікор, (96% SiO<sub>2</sub>), з коефіцієнтом розширення 7,5  $10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

**Термічна стійкість.** Залежить, насамперед, від температурного коефіцієнта лінійного розширення. Суттєве значення мають і такі властивості скла, як пружність, міцність на розтяг, теплопровідність і теплоємність. На *термостійкість скляних виробів* крім властивостей скла впливають їхня форма, розміри і товщина. Чим тонше і менше виріб, тим більший перепад температур він може витримувати. Найбільш термічно стійке кварцове скло, а з промислових стекол - боросилікатні і безлужні.

**Електричні властивості.** При звичайних умовах скло - гарний діелектрик. При високих температурах в розплаві більшість силікатних стекол мають іонну провідність, а саме, катіонну. Носіями заряду є головним чином іони лужних металів M<sup>+</sup> і в меншому ступені іони лужноземельних металів M<sup>2+</sup>. Катіони M<sup>3+</sup> не приймають участі в перенесенні струму. Електронна провідність характерна для безкисневих халькогенідних стекол і для оксидних стекол, 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).

**Оптичні властивості.** Показник заломлення і коефіцієнт дисперсії - найважливіші властивості оптичних стекл.

Показник заломлення – це відношення синусу кута падіння променя до синусу кута його заломлення. Дисперсія – це залежність показника заломлення від довжини хвилі. Їх регулюють зміною хімічного складу. Зі збільшенням вмісту оксидів кремнію, фосфору, алюмінію і фтору показник заломлення зменшується, а коефіцієнт дисперсії зростає, у стеклах з високим вмістом оксидів важких металів (лантану, ніобію, танталу, телуру, свинцю, вісмуту, вольфраму) показник заломлення сильно збільшується, а коефіцієнт дисперсії значно знижується. Оксиди барію, кальцію, цинку і кадмію також істотно збільшують показник заломлення при незначному зменшенні коефіцієнта дисперсії.

Дуже просто спостерігати явище дисперсії при пропусканні білого світла через призму (рис. 3). Світло, проходячи через тригранну призму, заломлюється і на виході з призми відхиляється від свого первісного напрямку. Величина відхилення променя залежить від коефіцієнта дисперсії заломлення скла призми.

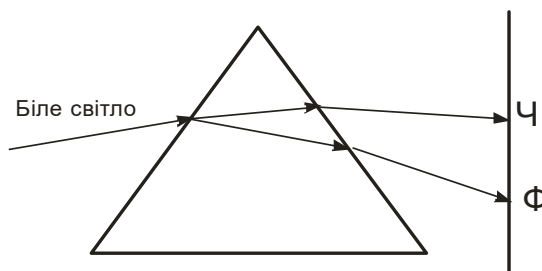


Рис. 3. Явище дисперсії світла

При виході із призми біле світло розкладається на сім кольорів: червоний, жовтогарячий, жовтий, зелений, блакитний, синій, фіолетовий. Менше всіх відхиляється червоне світло, більше - фіолетове. У результаті проходження світла через прозору призму утворюється упорядковане розташування монохроматичних електромагнітних хвиль оптичного діапазону - *спектр*.

**Світлопропускання.** Безбарвні стекла відрізняються високим (до 90%) світлопропусканням у видимій області спектра (поглинання світла звичайним листовим склом 3—5%, оптичним склом 0,2—3%), однак вони малопрозорі для інфрачервоних променів (пропускають до 2,5 мкм) і практично не пропускають ультрафіолетові промені. Підвищеним світлопропусканням в інфрачервоній області спектра відрізняється кварцове скло (до 5 мкм), найбільш високим — алюмофосфатні, які містять також PbO, і халькогенідні стекла, причому халькогенідні непрозорі у видимій і ультрафіолетовій областях спектра.

#### 4.6 Кольорові стекла

Вибіркове поглинання у видимій області спектра притаманне кольоровим стеклам (що містять компоненти, які забарвлюють), і які використовуються у виробництві світлофільтрів, сигнальних вогнів і т.п. Колір стекл залежить від

виду барвника, а також валентного і координаційного стану забарвлюючого катіона (табл. 1).

**Іонні барвники.** Елементи цих іонних барвників можуть перебувати в склі як в одному ступені окиснення (Ni, Co, Nd, Pr), так і в декількох ступенях окиснення (Cr, Mn, Ce, Cu, Fe, V, U, Mo).

**Молекулярні барвники.** Сульфіди, селеніди і сульфоселеніди важких металів. Більшість з них надає брудне забарвлення. Практичне застосування знайшли сполуки: FeS, CdS, CdSe, CdS·CdSe.

**Колоїдні барвники.** Атоми металів з нульовою валентністю: Ag, Au, Cu.

Таблиця 1 - Типові барвники стекл

Барвник	Колір	Примітка
Іонні барвники		
$\text{Co}^{2+}$	синьо-фіолетовий	Не залежить від окисно-відновного потенціалу
$\text{Ni}^{2+}$	червоно-коричневий або жовто-коричневий	—“-
$\text{Mn}^{3+}$	червоно-фіолетовий	Нейтральне або окисне середовище
$\text{Cr}^{3+}$	синювато-зелений	—“-
$\text{Cr}^{6+}$	жовтувато-зелений	Окисне середовище
$\text{Cu}^{2+}$	синій	—“-
$\text{Fe}^{2+}$	синій	Відновне середовище
$\text{Fe}^{3+}$	жовтий	Окисне середовище
$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	зелений	За умов рівноваги: $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$
$\text{Ce}^{4+}$	жовтувато-коричневий	—“-
$\text{Nd}^{3+}$	фіолетово-синій або червоно-фіолетовий	Не залежить від окисно-відновного потенціалу
$\text{Pr}^{3+}$	світло-зелений	—“-
Молекулярні барвники		
$\text{FeS}$	жовтий бурштиновий	
$\text{CdS}$	жовтий	—“-
$\text{CdSe}$	червоний	—“-
$\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$	Від жовтого до червоного (з проміжним помаранчевим)	—“-
Колоїдні барвники		
$\text{Ag}^0$	Жовтий	Нейтральне середовище
$\text{Au}^0$	Пурпурний	—“-
$\text{Cu}^0$	Червоний	Відновне середовище

## 5 СИТАЛИ

Склокристалічні матеріали (ситали) - полікристалічні матеріали, які одержують регульованою кристалізацією скла. У промислових масштабах використовуються з початку 60-х р. 20 ст. Відрізняються тонкокристалічною мікроструктурою, що складається із кристалів (розміром менш 1 мкм) і залишкової склоподібної фази, вміст якої, як правило, менш 50% за об'ємом.

### 5.1 Класифікація ситалів

Літєві ситали ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) з низьким і середнім коефіцієнтом термічного розширення відрізняються високою термостійкістю, оптичною прозорістю, здатністю до вибіркового розчинення в плавиковій кислоті.

Магнієві ситали ( $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) мають низький коефіцієнт термічного розширення, високу термостійкість, оптичну і радіо прозорість.

Кальцієво-, цинково-, кадмієво-, барієво-, свинцево-, марганцево-, залізо- і кобальто-алюмосилікатні ситали ( $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ), де R - кальцій, цинк, кадмій, барій, свинець, марганець, залізо або кобальт, характеризуються низькими діелектричними втратами, високою діелектричною постійною, значною механічною міцністю, термостійкістю і прозорістю для видимого і інфрачервоного випромінювання.

Алюмосилікатні ситали ( $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) характеризуються високою термостійкістю і температурою розм'якшення вище  $1400^\circ\text{C}$ .

Цинкборосилікатні ситали ( $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) відрізняються високим електричним опором і великою механічною міцністю.

Вісмутборнобарієві ситали ( $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ) характеризуються високою діелектричною постійною і п'єзо ефектом.

Лантаноалюмосилікатні ситали ( $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ) характеризуються підвищеною діелектричною постійною і низькими діелектричними втратами.

Вольфрамоалюмосилікатні ситали ( $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ ) відносяться до фотохромних, швидко темніють під дією ультрафіолетових променів і знебарвлюються після припинення опромінення.

Свинцовоцинкборосилікатні ситали ( $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) відрізняються низькою температурою плавлення і розм'якшення, утворюючи надійні спаї з металом.

У залізо-, свинцево- і марганцевосилікатних ситалів ( $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ;  $\text{MnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) висока магнітна сприйнятливність і низький електричний опір.

Кальцієвоалюмофосфатні ситали ( $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ) відрізняються білизною і здатністю пропускати розсіяне світло, за зовнішньому вигляді подібні до китайської порцеляни.

Фосфороалюмоборосилікатні ситали ( $P_2O_5—Al_2O_3—B_2O_3—SiO_2$ ) характеризуються низькою температурою плавлення і розм'якшення (340—610°C), підвищеною міцністю спаю.

Кадмісвоїндієві ситали ( $CdO—In_2O_3—SiO_2$ ) поглинають теплові нейтрони і стійки до радіації.

Слюдоситали ( $2KF·MgFe_2-SiO_2—Al_2O_3$ ) відрізняються високими електроізоляційними властивостями, легко піддаються механічній обробці.

У піроксенових ситалів ( $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$ ) гарні механічні, хімічні і електричні властивості.

Петроситали (на основі базальтових і інших гірських порід) характеризуються абразивною стійкістю і кислотостійкістю.

Шлакоситали ( $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ ) мають високу зносостійкість, кислото- і лугостійкість.

## 5.2 Технологія виробництва ситалів

Для одержання виробів із ситалів використовують переважно скляну і керамічну технологію, рідше - хімічний спосіб. Скляна технологія полягає у формуванні (пресуванням, видуванням, прокаткою, відцентровим литтям) виробів із розплаву скла, їх відпалі і наступній термообробці для створення регульованої кристалізації, що забезпечує одержання мікрокристалічної структури і надає специфічні властивості.

За керамічною технологією з розплаву скла спочатку одержують гранулят, який подрібнюють і сушать. Після цього в нього додають термопластичну зв'язку і з одержаної маси пресуванням або шлікерним литтям формують вироби. Потім їх спікають при високій температурі з одночасною кристалізацією.

За хімічним способом минають стадію варіння скла, використовуючи замість цього реакції гідролізу і конденсації металоорганічних сполук елементів, що утворюють скло, при температурі нижче температури плавлення скляної шихти. При реалізації цього способу, спочатку гідролізують алкоголят кремнію, який, реагуючи потім з алкоголятом металу і водою, дає гель. Після нагрівання в автоклаві (температура 250°C), сушіння і подрібнення гель знову нагрівають (температура 400°C), щоб видалити органічні і рідкі компоненти, пресують із нього вироби, які потім піддають випалу при одночасній кристалізації. Механічну міцність підвищують загартуванням або іонообмінною обробкою виробів у розплавах солей лужних металів, що створює значні напруги стиску в поверхневому шарі.

## 5.3 Застосування ситалів

Термостійкі ситали застосовують для виготовлення деталей теплообмінників, виробів побутового призначення, оболонок

високотемпературних ламп, у конструкціях апаратів і приладів, які експлуатують при різких перепадах температур.

Хімічно- і зносостійкі ситали використовують у хімічній промисловості для виготовлення трубопроводів, пар тертя, плунжерів, деталей хімічних насосів, реакторів, веж, мішалок, насадкових виробів, запірних клапанів, футеровки електролізних ванн, корпусів каналів магнітодинамічних насосів та ін. З них можна виготовляти футеровку млинів і мелючих тіл, метрологічні міри довжини, точні калібри металорізальних верстатів, філь'єри для витягування синтетичного волокна, електронагрівачі із провідною плівкою і деталі апаратів, які експлуатуються в умовах сильного абразивного зношування.

Оптичні ситали з коефіцієнтом термічного розширення, близьким до нуля в області температур від  $-73$  до  $+66^{\circ}\text{C}$ , застосовують для виготовлення астродзеркал телескопів, що зберігають ту саму кривизну незалежно від зміни температури навколишнього середовища.

Ситали, прозорі для інфрачервоного випромінювання, - матеріали інфрачервоної техніки.

Електроізоляційні і радіопрозорі ситали використовують для виготовлення конденсаторів і діелектриків, високовольтних ізоляторів, які експлуатуються у високому вакуумі при напругах, які не витримують стекла, високовольтна порцеляна або керамічні матеріали.

Ситалоцементи застосовують для з'єднання пайкою деталей електронно-променевих трубок кольорового телебачення, для одержання спаїв із тугоплавкими металами, боросилікатними стеклами і керамікою.

## 6 ПЕТРУРГІЧНІ МАТЕРІАЛИ

Матеріали кам'яного лиття — плавлено-литі окисні матеріали, синтезовані з розплавів гірських порід, сумішей осадових порід, хімічних речовин і металургійних *шлаків*.

Петрургічні матеріали складаються з різних мінералів (*силікатів, оксидів, домішок*) і склоутворюючих прошарків, що цементують кристалічні фази.

### **Піроксенові**

Піроксенові петрургічні матеріали синтезують на основі моноклінних *піроксенів*: авгіту  $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)_2O_6$  і діопсиду  $CaMg(Si_2O_6)$ . Ці матеріали містять також кристали магнетиту і шпінелей. Розрізняють піроксенові петрургічні матеріали базальтові, базальто-горнблендитові (горнблендит – мінерал, що складається з рогової обманки  $Ca_2(Mg,Fe,Al)_5(Al,Si)_8O_{22}(OH)_2$  (90-100%) з домішками піроксенів і олівінів), базальто-доломітові, діабазові, горнблендито-піскові, граніто-шлакові, шлакові і інші. Піроксенові петрургічні матеріали відрізняються високими *корозійною стійкістю, ерозійною стійкістю, кислотостійкістю* лугостійкістю. Піроксенові петрургічні матеріали використовують для захисту від абразивного і хімічного агресивного зношування технологічного встаткування.

### **Мелілітові**

Меліліт - складний алюмосилікат острівної будови Спрощена формула -  $(Ca,Na)_2(Mg,Al)[(Si,Al)_2O_7]$ . Середній хімічний склад  $CaO \sim 32$ ;  $Na_2O \sim 4$ ;  $Al_2O_3 \sim 11$ ;  $MgO \sim 6$ ;  $SiO_2 \sim 44$ . Домішки:  $FeO$ ,  $K_2O$ ), Одержують із доменних шлаків. Мелілітові петрургічні матеріали застосовують для виготовлення технічних і дорожньо-будівельних деталей

### **Мулітові, корундові, бадделеіто-корундові**

Основою для одержання мулітових петрургічних матеріалів є *муліт*, корундових, і бадделеіто-корундових - бадделеіт  $ZrO_2$  і *корунд*. Мулітові і бадделеіто-корундові петрургічні матеріали характеризуються високою працездатністю в контакті з розплавами скла, шлаків і металів при температурі до  $1600^\circ C$ . Мулітові, корундові і бадделеіто-корундові петрургічні матеріали використовують як *вогнетривкі матеріали* для облицювання басейнів скловарних печей, подин методичних печей.

### **Фторфлогопітові**

Фторфлогопіт -  $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$  штучний різновид слюди, в якій гідроксильна група замінена на атом фтору. Ця слюда на відміну від флогопіту не втрачає своїх термоізоляційних властивостей при нагріванні до  $1300$  градусів

Фторфлогопітові петрургічні матеріали, що містять фторфлогопіт, синтезують на основі *слюд*. У таких матеріалах можуть утворюватися, крім того, кристали шпінелей, енстатиту  $(MgO \cdot SiO_2)$  і *форстериту*. Фторфлогопітові петрургічні матеріали стійкі в розплавах алюмінію, цинку, сурми, *хлоридів* натрію, магнію, калію, *карналіту* при температурі до  $800^\circ C$ . Із фторфлогопітових відливають фасонні вироби, труби, плити, бруски, заготівки.

Їх також використовують для футеровки плавильних печей, виготовлення високотемпературних ізоляторів і т.д.

У петрургічних матеріалів різний колір: у піроксенових - чорний, зеленуватий, ясно-жовтий і майже білий; у мелітових - сіро-зелений; у мулітових - темно-сірий; у корундових, бадделеіто-корундових і фторфлогопітових - ясно-сірий або ясно-жовтий.

Для петрургічних матеріалів характерна мала відкрита *пористість* (до 0,2%) і низьке водопоглинання (0,1÷0,2%). *Твердість* за Моосом: піроксенових і мелітових – 7÷7,5; мулітових, корундових і бадделеіто-корундових — 8÷9; фторфлогопітових — 3÷4.

При температурі 20 - 600°C і значному (85÷90%) вмісті кристалічної фази температурний коефіцієнт лінійного розширення петрургічних матеріалів  $(7\div 10) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ .

Розплави для піроксенових і мелітових петрургічних матеріалів одержують у полумєневих регенеративних або рекуперативних печах безперервної або періодичної дії або в дугових електричних печах.

Мулітові, корундові, бадделеіто-корундові і фторфлогопітові петрургічні матеріали плавлять в електродугових печах із графітовою футеровкою або з водоохолоджуванним корпусом на гарнісажі.

Вироби з петрургічних матеріалів формують у звичайних піскових, оболонкових формах або у формах з металу і електродного графіту методами статичного або відцентрового лиття. Охолодження здійснюють повільно в спеціальних печах протягом 8÷24 год (піроксенові, мелітові і фторфлогопітові петрургічні матеріали) або декількох діб (інші петрургічні матеріали).

Петрургічні матеріали обробляють алмазним інструментом і абразивними колами; фторфлогопітові петрургічні матеріали легко піддаються обробці звичайним металорізальним інструментом.

## 7 В'ЯЖУЧІ МАТЕРІАЛИ

Тонкодисперсні матеріали, що утворюють при змішуванні з водою пластичну масу, яка твердіє і утворює міцне камене-подібне тіло.

Залежно від складу і властивостей в'язучі матеріали розділяють на гідравлічні, повітряні і кислотостійкі.

**Гідравлічні** в'язучі матеріали після змішуванні з водою і попереднім твердінням на повітрі продовжують тверднути у воді. До них відносяться: портландцемент і його різновиди, пуцолановий портландцемент, шлакопортландцемент, глиноземистий цемент, цемент, що розширюється, і його різновиди, а також романцемент, гідравлічне вапно, вапняно-шлакові, вапняно-глинисті і вапняно-зольні цементи, одержані або випалом відповідних мергелів при температурі  $900\div 1100^{\circ}\text{C}$  з наступним помелом, або спільним помелом природних гідравлічних добавок, випалених глин, шлаків або інших відходів виробництва з добавкою вапна ( $15\div 40\%$ ) або солей-активаторів, головним чином, сульфатів (до 5%). Гідравлічні в'язучі матеріали застосовують у будівництві наземних і підземних споруд, які піддаються впливу води, для приготування бетонів і розчинів, виготовлення будівельних деталей, перетворення у моноліт будівельних конструкцій, гідроізоляції і ін.

**Повітряні** в'язучі матеріали після змішування з водою тверднуть і довго зберігають міцність тільки на повітрі. До них відносяться гіпсові матеріали, одержані на основі напівводного сульфату кальцію або безводного сульфату кальцію (ангідритові), вапно і магнезіальні.

Залежно від умов термічної обробки, швидкості схоплювання і тверднення їх підрозділяють на низько-випалювальні (швидкотужавіючі і швидкотвердіючі) - гіпс будівельний, формувальний і високоміцний, а також високо-випалювальні (повільнотужавіючі і повільнотвердіючі) - ангідритове в'язуче і високо-випалювальний гіпс (естріх-гіпс). Будівельний гіпс одержують термічною обробкою при температурі  $140\div 190^{\circ}\text{C}$  гіпсового каменю (природного двуводного гіпсу) з попереднім або наступним помелом. Формувальний і високоміцний гіпс - різновид будівельного, що відрізняються підвищеною міцністю.

Ангідритове в'язуче одержують випалом природного гіпсового каменю в інтервалі температур  $450\div 750^{\circ}\text{C}$  з наступним помелом його з добавками - каталізаторами тверднення (вапном, сульфатами, випаленим доломітом і ін.).

Високо-випалювальний гіпс одержують термообробкою природного гіпсу або ангідриту при температурі  $800\div 1000^{\circ}\text{C}$  з наступним помелом продукту випалу.

Магнезіальні в'язучі - каустичний магнезит і каустичний доломіт - одержують випалом відповідно природного магнезиту і доломіту з наступним тонким подрібненням. На відміну від інших магнезіальні в'язучих їх змішують не з водою, а розчинами хлористих і сірчаноокислих солей.

**Кислотостійкі в'язучі** матеріали після затвердіння на повітрі довго зберігають міцність при впливі кислот. Їх змішують з водним розчином

силікату натрію (розчинного скла). Розчинне скло по виду сировини підрозділяють на содове, содовосульфатне і сульфатне. Його за сортом розрізняють по кремнеземистому модулю, тобто по величині відношення числа молекул оксиду кремнію до числа молекул лужних оксидів.

Зазвичай використовують скло з модулем  $2,5 \div 3,0$ . Розчинне скло може бути натрієвим або калієвим. Іноді готують змішані, або подвійні стекла, що містять обидва основні оксиди. У будівництві найчастіше застосовують натрієве скло.

Для виробництва розчинного скла використовують матеріали кремнеземисті (кварцові піски, кварц, пилоподібний кристалічний кремнезем, природний і штучний аморфний кремнезем) і лужні (соду, поташ, сульфат натрію, їдкий натрій і калій), обробляючи їх сухим або мокрим способом. Сухий спосіб оснований на плавленні шихти при високій температурі ( $1110 \div 1400^\circ\text{C}$ ) з наступним її охолодженням і розчиненням. Розплав лужного силікату при повільному охолодженні на повітрі застигає, перетворюючись у твердий моноліт - силікат-брилу.

Якщо його охолоджувати в проточній воді, утвориться дрібнозернистий продукт - гранулят. Найпоширеніший спосіб розчинення силікат-брили - автоклавний: у нерухомому або обертовому барабанному автоклавах при тиску  $6 \div 8$  ат. Лужний силікат можна розчиняти і при атмосферному тиску, але неодмінно у вигляді тонкоподрібненого склопорошку при температурі  $90 \div 100^\circ\text{C}$ . Мокрий спосіб одностадійний, оснований на розчиненні кремнезему в їдких лугах.

Рідке скло відрізняється значною хімічною активністю. У закритих посудинах його можна зберігати довго, а на повітрі воно розкладається, і тим швидше, чим вище модуль (при нагріванні відбувається розкладання з виділенням аморфного кремнезему).

У промисловості будівельних матеріалів рідке скло використовують для виготовлення випалювальних і безвипалювальних виробів, облицювальних і кислототривких плиток, теплоізоляційних матеріалів і виробів, брикетування скляної шихти, у якості пептизатора глинистих суспензій, для приготування фарб і глазурей, одержання силікатних фільтрів і ін. У будівництві його застосовують для зміцнення ґрунтів, силікатизації доріг, виготовлення кислототривких цементів і бетонів, антикорозійних і вогнезахисних обмазок тощо.

В'яжучі властивості мають кислотостійкі цементи і насамперед кварцовий кремнефтористий цемент, який одержують спільним помелом або змішуванням роздільно подрібненого кварцового піску і кремнефтористого натрію. Змішують його з водним розчином силікату натрію, після чого цемент перетворюється на повітрі в міцне каменеподібне тіло, стійке до впливу більшості мінеральних і органічних кислот. Інші цементи одержують на основі розчинного скла, кислотостійких наповнювачів (вулканічної лави, андезиту, діабазу і ін.) і прискорювачів тверднення.

Кислотостійкі в'яжучі нестійкі до впливу фтористоводневої, кремнефтористоводневої і фосфорної кислот, а також до їхніх розчинів.

## 8 ЕМАЛІ

### 8.1 Класифікація емалей

Емалі – це склоподібні легкоплавкі сплави, що наносяться тонким шаром на поверхню металевих виробів. Розрізняють емалі технічні і художні.

Технічні емалі, якими покривають вироби з чавуну, сталі, алюмінію і сплавів легких металів, розділяють на ґрунтові і покривні. Ґрунтові емалі наносять на вироби першим, ґрунтовим шаром, що добре зчіплюється з металом. Використовують і безґрунтові емалеві покриття, які наносять безпосередньо на поверхню виробу.

Технічні емалі призначені для захисту виробів від дії кислот і лугів. Господарські емалі наносять на посуд, пральні машини, холодильники, санітарно-технічне встаткування, електроосвітлювальну апаратуру та ін.

Спеціальні емалі служать для покриття промислової апаратури, цистерн, труб, архітектурних деталей і ін. Художні емалі, які наносять на вироби з кольорових і дорогоцінних металів, містять ті ж оксиди, що і технічні. Аналогічна і технологія їхнього одержання.

Для одержання кольорових емалей використовують барвники, для одержання емалей, які світяться, - люмінофори. Особливим видом покривних сплавів для виробів зі сталі є кислото-, луго- і жаростійкі емалі, що не відрізняються за хімічним складом від звичайних покривних.

Емалеві покриття відрізняються твердістю, зносостійкістю, абразивостійкістю, корозійною стійкістю, стійкістю проти вивітрювання, жаростійкістю і кольоростійкістю. Вони гігієнічні, нетоксичні, їх можна забарвлювати в будь-який колір, надаючи різні відтінки. Емалі підвищують термін служби виробів, дають можливість замінити дорогу нержавіючу сталь, кольорові і дорогоцінні метали маловуглецевою і низьколегованою сталлю і алюмінієм.

Залежно від фазового складу і технології формування розрізняють покриття склоемалеві (складаються практично тільки зі склофази), склокристалічні (містять 30÷50 % тонко-дисперсної (5÷7 мкм) кристалічної фази) і композиційні (склокерамічні, склометалічні і ін.).

Залежно від властивостей розрізняють декоративні покривні емалі, захисно-декоративні, хімічно стійкі, самоочисні, електролюмінісцентні, жаростійкі, електроізолюючі, електропровідні і ін. Хімічна стійкість по відношенню до води і атмосферних впливів необхідна для всіх емалей.

## 8.2 Склади емалей

**Грунтові** емалі для виробів із заліза і сталі містять оксид кремнію (50÷60%), оксид алюмінію (2÷8%), оксид кальцію (4÷10%), оксид натрію (12÷30%), борний ангідрид (0÷30%), фтор (7÷9%), оксиди кобальту (1÷3%) і ін.

**Покривні** емалі, якими покривають ґрунтовий шар, розділяють на глухі (білі, кольорові) і прозорі (безбарвні, кольорові). Вони містять ті ж оксиди, що і ґрунтові, і, крім того, оксид олова, сурм'яний ангідрид (8%), оксид цирконію (15%), оксид титану (16÷17%) і ін.

Основним компонентом майже всіх стекл і емалей є  $\text{SiO}_2$ . Для зниження температури плавлення кремнезему застосовують оксиди:  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{K}_2\text{O}$  (рідше). Як плавень, що одночасно знижує коефіцієнт термічного розширення, застосовують  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Досить суттєвим компонентом майже всіх практичних емалей є фтор, що також значно знижує в'язкість силікатних розплавів.

З названих компонентів можуть бути одержані цілком задовільні по плавкості, хімічній стійкості і іншим властивостям емалі, які при добавці оксидів зчеплення ( $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ) можуть бути використані як ґрунтові емалі для сталі, а при добаванні глушителей і барвників - як покривні емалі різного призначення. Часто застосовуються при одержанні емалей також  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{CaO}$ , а також  $\text{TiO}_2$ . Для емалей з особливими властивостями до складу вводять  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  і ін.

Вміст перерахованих компонентів в емалях звичайно коливається в наступних межах (табл.2.).

Таблиця 2 -. Можливі варіації хімічного складу емалей

Оксид	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$ ( $\text{K}_2\text{O}$ )	F	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{PbO}$	$\text{ZnO}$	$\text{BaO}$	$\text{MgO}$	$\text{ZrO}_2$
Мас.%	30÷70	0÷20	12÷30	0÷15	0÷12	0÷10	0÷10	0÷60	0÷15	0÷15	0÷3	0÷10

В табл. 2 не зазначені межі вмісту глушителей і барвників.

При розрахунку рецептури виходять, насамперед, з наступних властивостей емалей: в'язкості (плавкості), коефіцієнта термічного розширення і хімічної стійкості, що мають велике значення для всіх емалей.

Для досягнення необхідної в'язкості емалей вміст кремнезему в них, здебільшого, не повинний перевищувати 50÷55%. Виняток становлять лише безборні ґрунти і емалі, а також ґрунти для чавуну. Легкоплавкі емалі, якими є, наприклад, пудрові емалі для чавуну або свинцеві для дорогоцінних металів, містять зазвичай менш 40%  $\text{SiO}_2$ , а емалі для алюмінію і його сплавів іноді зовсім не містять кремнезему. Крім того, емалі повинні містити підвищену, в порівнянні зі звичайними стеклами, кількість лужних оксидів, що становлять у середньому близько 20%.

Кількість борного ангідриду в емалях у середньому становить 10÷15%. Фтор, будучи плавнем, входить у сполуки майже всіх емалей у кількості не менш 2÷3 мас.%.

Для приготування емалей застосовують основні і допоміжні сировинні матеріали. Як основні матеріали використовують кварц, борну кислоту, соду, поташ, вапняк, цинкові білила, магнезит, глинозем, а також сировинні компоненти, що вміщують декілька оксидів: польовий шпат, глину, каолін, буру.

Допоміжними матеріалами служать окисники (селітра), речовини, що обумовлюють зчеплення емалей з металом (оксиди кобальту, нікелю, молібдену і ін.), глушители (фториди, оксиди олова, сурми, арсену, титану, цирконію, церію і ін.), барвники (оксиди міді, марганцю, кобальту, хрому, нікелю і ін.) і пігменти (сульфоселеніди кадмію, шпінелі і т.д.).

### 8.3 Напруження в емалевому шарі

Міцність емалевих покриттів залежить не тільки від якості зчеплення ґрунтового шару з металом і з покривною емаллю, але, насамперед, від напружень, що виникають у системі емаль-метал, як у процесі емалювання (постійні напруги), так і в процесі експлуатації виробів (тимчасові або перехідні напруги). Виникнення напруг обумовлено багатьма факторами, основним з яких є різниця коефіцієнтів термічного розширення емалі і металу.

Якщо напруги перевершують межу міцності емалі на стиск або розтяг, то виникають порушення цілісності емалевого шару у вигляді сколів або тріщин (цек). Бажано, щоб коефіцієнти розширення емалі і металу були рівні. Але на практиці цього досягти важко. Тому застосовують емалі, у яких коефіцієнт термічного розширення трохи менше, ніж у металу, внаслідок чого емаль перебуває під напруженням стиску.

Великий вплив на характер і величину напружень, що виникають в емалевому шарі, чинить форма виробу. Якщо поверхня виробу має певну кривизну, то крім дотичних сил з'являються ще нормальні сили, що діють у радіальному до поверхні напрямку. Ці сили при ввігнутій поверхні прагнуть притиснути емалевий шар до металу, а у випадку опуклої - відірвати його. Чим менше радіус кривизни, тим більше ці сили. Тому найбільш міцно емалевий шар утримується на плоскій і особливо на ввігнутих поверхнях і значно гірше на опуклих, особливо з малими радіусами кривизни, де можуть спостерігатися відскоки емалі. Міцність емалевого шару на плоскій поверхні перебуває у проміжку між двома названими випадками.

**Коефіцієнт термічного розширення** емалей за рахунок підбору необхідного хімічного складу може коливатися в широких межах, але він не має бути більшим, ніж у металу. В табл. 3 наведені середньостатистичні значення ТКЛР для декотрих металів.

Таблиця 3 -. середньостатистичні значення ТКЛР для декотрих металів

Метал	Ag	Au	Cu	Al	Fe	Бронза	Чавун	Сталь
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ 1/К	190	140	170	220	115	180	100	115

Чим більше модуль пружності металу і його товщина, тим точніше має бути відповідність коефіцієнтів розширення емалі і металу.

#### 8.4 Технологія емалювання

**Фритовані емалі.** Для готування емалей шихту із сировинних матеріалів перемішують у змішувачах і виплавляють у печах періодичної (тигельних, обертових барабанних) і безперервної (ванних) дії при температурі 1150÷1450°C (емалі для алюмінію, а також ювелірні - при температурі 900-1300°C).

Тривалість плавки 1÷4 години (до повного розплавлення всіх компонентів шихти). Розплавлену емаль, що випускається з печей, гранулюють, виливаючи у воду (мокра грануляція) або пропускаючи між охолоджуваними зсередини валками (суха грануляція). Потім, розмелюючи в кульових млинах емалеву фрити, одержують емалевий шлікер (водну суспензію емалі) або емалеву пудру. Після цього шлікер (або пудру) наносять на попередньо очищену і знежирену поверхню виробів.

**Нефритовані емалі.** Технологія готування нефритованих емалей виключає першу стадію – варіння шихти. Шлікер одержують тонким помелом нерозчинних у воді сировинних матеріалів.

Шар шлікеру наносять зануренням, обливанням, пульверизацією або іншими способами. Після нанесення шар шлікеру висушують.

Шар пудри наносять напилюванням за допомогою вібросит на нагріту до температури 600-800°C поверхню виробів. Рідше емалювання (холодної поверхні виробів) здійснюють в електростатичному полі або електрофоретичним способом.

Перед покриттям ґрунтовими емаллями виробів зі сталі або чавуну їх поверхню знежирюють, протравлюють у кислоті або піддають піскоструминній обробці. Шлікер наносять на вироби зануренням, електростатичним напилюванням, електрофорезом та інше. Покриті ґрундовою емаллю вироби сушать у конвеєрній сушарці при температурі 100-180°C, після чого на них наносять у два шари покривну емаль, випалюючи кожний шар окремо.

Емалеві покриття наносять одним або декількома шарами з наступним спіканням і оплавленням. Змочування поверхні виробу розплавленими компонентами покриття, електрохімічна корозія металу в іонному розплаві приводять до виникнення хімічних зв'язків між металом і покриттям, а після затвердіння - до утворення суцільного, міцно пов'язаного з металом шару емалевого покриття.

**Температура випалу визначається так званою «плавкістю» емалей.** Найбільш зручно характеризувати плавкість в'язкістю, необхідної для того щоб емаль гладко розтікалася по металу. Ця в'язкість при температурі випалу емалі на виробках становить  $10^2 \div 10^3$  Па·с.

Формують (випалюють) емалеве покриття (кожний шар окремо) у камерних, тунельних, конвеєрних і інших печах. З урахуванням плавкості

оптимальна температура формування покриттів для сталі і чавуну: ґрунтових -  $840\div 980^{\circ}\text{C}$ , покривних -  $800\div 920^{\circ}\text{C}$ , легкоплавких ґрунтових -  $780\div 820^{\circ}\text{C}$ , легкоплавких покривних -  $720\div 800^{\circ}\text{C}$ ; для алюмінію -  $530\div 580^{\circ}\text{C}$ ; для кольорових і дорогоцінних металів -  $750\div 850^{\circ}\text{C}$ ; жаростійких -  $1000\div 1250^{\circ}\text{C}$ . Тривалість формування (при зазначеній температурі)  $2\div 12$  хв. Товщина шару покриттів  $0,07\div 0,2$  мм.

На виробі, обробка яких при високих температурах неприпустима, тонкі емалеві покриття (до  $30\div 35$  мкм) наносять дуговим або високочастотним плазменним напилюванням, завдяки чому поверхня виробів нагрівається до температури не більш ніж  $100\div 200^{\circ}\text{C}$ . Іноді застосовують індукційний випал струмами високої частоти.

Склокристалічні покриття (крім тих, що кристалізуються при формуванні) піддають після затвердіння кристалізаційній термообробці при температурі  $600\div 750^{\circ}\text{C}$  у перебіг  $1\div 3$  год. Загальна товщина затверділого емалевого покриття на тонкостінних сталевих виробих  $0,2\div 0,6$  мм, на архітектурних деталях і виробих з алюмінію  $0,07\div 0,15$  мм, на товстостінних виробих (хімічній апаратурі)  $1\div 2$  мм (два-три шари ґрунтової і три - сім шарів покривної емалі). Емалювання застосовують у декоративних цілях (художні і ювелірні виробі), у виробництві апаратури для хімічної і харчової промисловості, виробів побутового призначення (посуду, холодильників, пральних машин і ін.), архітектурно-будівельних облицювальних деталей, дорожніх знаків і ін.

## 8.5 Оптичні характеристики емалей. Блиск. Глушіння. Фабування

**Блиск.** Блиск тіла викликається дзеркально відбитим світлом і характеризується коефіцієнтом дзеркального відбиття. Величина цього коефіцієнта визначається відношенням інтенсивності дзеркально відбитого світла до інтенсивності падаючого. Відбивна здатність (блиск) емалі тим більше, чим вище її показник заломлення. Блиск емалі підсилюють ті компоненти, які підвищують її показник заломлення. Особливо сприятливо діють  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ .

**Глушіння.** Емаль, щоб перекрити темний колір ґрунту, повинна бути непрозорою - заглушеною. Чим сильніше заглушена емаль, тим більш тонким шаром її можна наносити. Зменшення товщини шару емалі позитивно позначається на механічних і термічних властивостях покриття. Чим сильніше заглушена емаль, тим вона біліше і тим більш гарний вид має покриття. Декоративний вид емалевих покриттів також залежить від заглушеності емалі.

Глушіння емалей обумовлюється проходження світла через мутні середовища, тобто такі, у яких зважені численні дуже дрібні частки з іншими, ніж у середовища показниками заломлення.

Глушіння емалі здійснюють двома шляхами: введенням глушителів у шихту і добавкою їх при помелі фрити емалі. У першому випадку глушіння емалі відбувається за рахунок виділення часток, що глушать, з розплаву, у

другому - воно є результатом малої розчинності глушителів у розплаві емалі при температурі її випалу.

**Глушіння внаслідок виділення глушителів з розплаву.** Більшість із відомих глушителів (фториди, фосфати, оксиди сурми і арсену, оксиди цирконію і титану) вводять у шихту емалі. При температурі варіння глушителі розчиняються в розплаві і тільки при відповідній термічній обробці вони виділяються або у вигляді оксидів ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  і ін.), або у вигляді сполук ( $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$  і ін.).

Доведено, що рівномірна високодисперсна кристалізація спостерігається в стеклах, склад яких лежить близько до області ліквідації (розшарування). Таким чином, за сучасними поглядами кристалізація (глушіння) емалі починається з мікророзшарування вихідної емалі.

Складність процесу глушіння полягає в необхідності одержання часток певних розмірів ( $0,2 \div 0,3$  мкм), які викликають найбільш сильне глушіння.

**Глушіння добавками при помелі емалі.** До глушителів, що додається при помелі, відносяться: оксид олова, нерозчинні сполуки сурми (метасурмянокислий натрій  $\text{NaSbO}_3$ ), оксид цирконію, циркон ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ), оксид церію і, так звані, газові глушителі. Всі зазначені вище речовини мають малу розчинність у силікатному розплаві. Тому в процесі короткочасного випалу емалі вони не встигають розчинитися в ній у помітних кількостях. У результаті цього емаль після випалу представляє собою скло із включеними в нього частками глушителів у вигляді дисперсної фази.

Газове глушіння основане на тому, що в емаль, як добавки при помелі вводяться органічні речовини, які при випалі розкладаються, утворюючи газові пухирці. Через те, що показник заломлення цих пухирців (близько 1) менше, ніж в емалі, то вони викликають розсіювання світла. Розсіювання світла, а отже, і глушіння тим сильніше, чим більше пухирців і чим менше їх розмір. Для газового глушіння підходять малоборні і безборні емалі, здебільшого більш в'язкі, ніж борні емалі. У якості газоутворювачів можуть бути використані мурашина кислота і її солі, оцтова кислота, нафтол та інші.

У табл. 4 наведені показники заломлення основних глушителів і різниця показників заломлення глушителя і емалі. Чим більше ця різниця, тим сильніше глушіння. Тому кращими глушителями є речовини з високим показником заломлення ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  і ін.). Оксид титану як глушитель посідає перше місце.

Таблиця 4 - Середній показник заломлення глушителів

Глушитель	Показник заломлення	Різниця показників заломлення глушителя і емалі*	Глушитель	Показник заломлення	Різниця показників заломлення глушителя і емалі*
Рутил (TiO <sub>2</sub> )	2,76	+1,26	SnO <sub>2</sub>	2,04	+0,54
Анатаз(TiO <sub>2</sub> )	2,52	+1,02	CaF <sub>2</sub>	1,43	-0,07
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,09	+0,59	NaF	1,33	-0,17
ZrO <sub>2</sub>	2,4	+0,9	Повітря	1	-0,5
ZnO	2,37	+0,87			
CeO <sub>2</sub>	2,33	+0,83			

\* Показник заломлення емалі прийнятий рівним 1,5.

**Фарбування.** Відомо, що тіла, що мають вибіркове поглинання світла в одній або декількох областях видимого спектра, представляються забарвленими. Тіло має той колір, який воно пропускає або відбиває. Фарбування емалей також ґрунтується на явищі вибіркового поглинання у видимій частині спектра. Воно досягається введенням в емаль барвників або пігментів. Барвники вводять у шихту емалі звичайно в невеликих кількостях; у процесі варіння вони розчиняються в емалевому розплаві. По своїй природі барвники підрозділяються на дві групи: іонні і колоїдні. До *іонних барвників* відносяться оксиди кобальту, нікелю, заліза, міді, марганцю, хрому і ін. Ці барвники перебувають в емалі в розчиненому виді. Емалі із зазначеними барвниками виходять кольоровими відразу після варіння. Різні барвники забарвлюють емалі в різні кольори. Нижче наведені дані по забарвленню емалей деякими барвниками (табл. 5).

Таблиця 5 – Фарбування іонними барвниками

Барвник	Фарбування емалі
CoO	Синя або фіолетова
NiO	Червоно-фіолетова для калієвих сплавів, жовто-коричнева для натрієвих сплавів
CuO	Синьо-зелена
Cu <sub>2</sub> O	Не офарблює
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Жовто-зелена
CrO <sub>3</sub>	Жовто-жовтогаряча
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Червоно-фіолетова
MnO	Слабо-жовта
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Жовта
FeO	Синьо-зелена

Кобальт і нікель перебувають в емалі завжди у вигляді оксидів CoO і NiO. Їх здатність до забарвлення не залежать від умов варіння емалі.

Сильний вплив на фарбування чинить зміна валентності барвників. Наприклад, емалі, що містять тривалентне залізо, мають жовтий колір, а двовалентне залізо - синьо-зелений.

Фарбування емалей оксидами заліза, міді, марганцю і хрому, які можуть перебувати в емалі в різних ступенях окислювання, залежить від ряду факторів: складу емалі, присутності в ній окисників і відновників, вмісту барвників, умов варіння і т.д. Збільшення кислотності емалі, підвищення температури і тривалості її варіння, наявність у шихті відновників зміщують рівновагу у бік утворення оксидів нижчої валентності ( $MnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $FeO$  і ін.).

**Колоїдні барвники.** До них відносяться золото, срібло, мідь у вигляді металів. Емалі, що забарвлюють цими барвниками, при швидкому охолодженні виходять безбарвними, тому що барвники перебувають в емалі в атомарному стані. Забарвлення з'являється лише при повторному нагріванні емалі до температури розм'якшення (наведенні) в результаті кристалізації розчиненого барвника. При цьому виділяється дуже велика кількість кристалічних центрів, що наближаються за своїми розмірами до колоїдних ( $1\div 100$  нм), які потім ростуть. Колоїдні частки металів, розподілені в емалі, призводять до фарбування. Колоїдне золото і мідь забарвлюють емаль у червоний колір (золотий і мідний рубіни), колоїдне срібло - в жовтий колір. Колоїдними барвниками забарвлюють ювелірні емалі. Фарбування емалі колоїдними барвниками обумовлене, з одного боку, власним виборчим поглинанням колоїдних часток, з іншого боку - розсіюванням світла цими частками. Інтенсивність забарвлення залежить від складу емалі, концентрації барвників і головним чином від температури повторного нагрівання.

**Фарбування пігментами (кольорове глушіння).** Для одержання забарвлених емалей поряд з барвниками застосовують також і пігменти. Останні додаються при помелі емалевих фрит. На відміну від барвників пігменти не вступають у взаємодію з компонентами розплаву емалі і у ньому не розчиняються. Вони перебувають в емалі, як і глушитель, у дрібнодисперсному стані. Частки пігменту, розподілені в емалі, викликають виборче поглинання і розсіювання світла. Завдяки цим явищам емаль стає непрозорою і забарвленою (кольорове глушіння).

Від різниці показників заломлення емалі і пігменту і від ступеня дисперсності останнього залежить ступінь заглушеності емалі при кольоровому глушінні, як і при білому. Середні значення показників заломлення деяких пігментів такі:  $Fe_2O_3$ -3,08;  $CdO$ -2,7;  $PbWO_4$  - 2,6;  $Cr_2O_3$  -2,5;  $PbCrO_4$  - 2,4;  $Sb_2S_3$  -2,09.

Інтенсивність фарбування при кольоровому глушінні залежить від кількості пігменту в емалі, від величини його часток, а також від ступеня глушіння емалі. Якщо пігмент додають до заглушеної емалі, то фарбування послабляється. Чим сильніше заглушена емаль, тим слабкіше фарбування, викликане пігментом. Тому для одержання інтенсивного забарвлення при невеликій добавці пігменту необхідно застосовувати незаглушені емалі.

## 9 ГЛАЗУРІ

Глазур, як і емаль, представляє собою склоподібне покриття, утворене легкоплавкими силікатами, але на відміну емалей, - на поверхні керамічних виробів. Покриття виробів глазур'ю здійснюється для запобігання від руйнуючої дії води, кислот, лугів, а також для декорування черепка.

Глазур, нанесена на керамічну основу, зазнає в результаті пірохімічних реакцій ряд змін у хімічному складі і будові, особливо на поверхні контакту із черепком. Зовнішній тонкий шар глазури при цьому зберігає будову скла. Однак від звичайного скла глазур відрізняється ступенем гомогенності. Скло можна вважати практично гомогенним, глазур же, залежно від складу, температури і тривалості випалу глазурованих виробів, може містити в собі більшу або меншу кількість газових включень, кристалів кварцу і мінералогічних новоутворень.

В основному, глазур представляє собою скло і має всі притаманні останньому властивості. Подібно склу, глазур при відносно високій температурі плавиться, набуває більшої або меншої рухливості, обумовленої в'язкістю розплаву, що залежить, у свою чергу, від хімічного складу глазури.

### 9.1 Класифікація глазурей

За *компонентами* шихти розрізняють: полевошпатові, свинцеві, борні, свинцево-борні, змішані і соляні глазурі.

За *способом приготування* бувають глазурі сирі і фритовані.

За *ознакою плавкості* глазурі діляться на тугоплавкі і легкоплавкі.

За *зовнішнім видом* глазурі діляться на прозорі, глухі, кольорові, безбарвні, і декоративні (потечні, інкрустовані, самосвітні, авантюринові і кракле).

За *ознакою застосування* розрізняють глазурі: порцелянову, фаянсову, для гончарного, кам'яного товару та ін.

*Полевошпатові глазурі.* До них відносяться тугоплавкі прозорі глазурі, бідні на оксиди лужних і луго-земельних металів. Застосовуються вони, головним чином, для виробів із щільним черепком, типу порцеляни, кам'яного товару і для твердого фаянсу.

*Земляні глазурі* представляють собою легкоплавкі глини з флюсуючими добавками. Застосовуються вони, головним чином, для виробів з кам'яним і напівкам'яним черепком і для будівельних матеріалів, для яких прийнятний однократний випал.

*Свинцевої, борні і борно-свинцеві глазурі* - це легкоплавкі глазурі, більш-менш багаті на вміст оксидів свинцю і бору. Вони служать для глазурювання виробів з пористим черепком, типу фаянсу, майоліки і звичайного гончарного товару.

*Змішані* глазурі також легкоплавкі, містять мало або зовсім не містять свинцю. Легкоплавкість досягається, головним чином, за рахунок лугів і бору. Застосовуються для тих же виробів, що і свинцеві і борні глазурі.

*Соляні* глазурі представляють собою продукт взаємодії хлориду натрію з керамічним черепком у присутності парів води. Застосовуються вони звичайно для виробів з кам'яним черепком, наприклад, каналізаційних труб.

*Сирі* глазурі одержують шляхом тонкого помелу шихти з наступним нанесенням глазурного шлікеру на керамічний черепок. Це, звичайно, тугоплавкі, полевошпатові глазурі, але іноді в сирому виді застосовуються і легкоплавкі, наприклад, багата свинцем гончарна глазур.

*Фритовані* глазурі одержують шляхом попереднього плавлення шихти в печах. На відміну від сирих, фритовані глазурі, як правило, легкоплавкі.

*Тугоплавкі* глазурі характеризуються температурою политого випалу вище 1230°C. Типовим представником для них є порцелянові полевошпатові глазурі. Застосовуються вони, головним чином, для керамічних виробів, що піддаються однократному (политому) випалу.

*Легкоплавкі* глазурі (земляні, свинцеві, борні і змішані) характеризуються политим випалом нижче 1230°C і застосовуються для керамічних виробів типу господарського фаянсу, майоліки і будівельних матеріалів.

*Глухі* глазурі одержують введенням різних глушителів - сполук олова, сурми, фтору, цирконію та ін. Застосовуються вони, переважно, для облицювальних плиток, грубних кахлів, майоліки і фаянсу.

*Кольорові* глазурі одержують шляхом добавки відповідних барвників.

*Матові і кристалічні* глазурі. Поряд з прозорою глазур'ю із блискучою склоподібною поверхнею бувають глазурі, яким спеціально надається матовість або викликають штучно кристалізацію на поверхні. Цим зменшуються блиск і світлові ефекти глазурі. Застосовуються такі глазурі, головним чином, для будівельної кераміки.

*Декоративні* глазурі мають своєрідні зовнішні ефекти. До них відносяться: потечні, інкрустовані, самосвітні, авантюринові, кракле та інші.

Потечні глазурі представляють собою легкоплавкі кольорові глазурі, якими оббризкуються вироби (наприклад, вази), політі інакше пофарбованою глазур'ю. При додатковому випалі потечні глазурі розтікаються, завдяки чому виходять своєрідні ефекти.

Інкрустовані глазурі. При нанесенні на виріб основної глазурі залишаються вільні місця, на які потім наноситься безбарвна або інакше пофарбована глазур; виріб після цього піддається муфельному випалу.

Самосвітної глазурі одержують з кольорових свинцевих глазурей введенням у них вольфрамо-кальцієвої солі в суміші з незначною присадкою солі торію.

Авантюринові глазурі представляють собою безсвинцеві або малосвинцеві багатолужні глазурі із дрібними золотими часточками, які створюються усередині глазурного шару за рахунок введення 10-30% оксиду заліза. Вони застосовуються тільки на фаянсі.

Глазурі кракле являють собою особливий досить ефектний вид прикраси виробів. Розрізняють накладні і цекові глазурі кракле. Відрізняються вони тим, що на поверхні глазурі штучно створюються дрібні тріщини, які

зафарбовуються відповідними барвниками і закріплюються шляхом повторного випалу.

За ознакою практичного застосування глазурей для різних видів керамічних виробів вони відрізняються наступними особливостями.

*Порцелянова глазур* — звичайно сира, полевошпатова, відрізняється залежно від типу порцеляни більшою або меншою тугоплавкістю вище  $1250^{\circ}\text{C}$ , застосовується як для однократного випалу (електрофарфор) так і для подвійного випалу (господарська порцеляна).

*Фаянсова глазур* відноситься до типу глазурей із широким діапазоном плавкості від  $920\div 1080^{\circ}\text{C}$  до  $1220\div 1280^{\circ}\text{C}$ . Перший тип найбільш легкоплавкої глазурі, як правило фритованої, призначається для подвійного випалу, головним чином, для декоративного фаянсу. Глазур другого типу, звичайно сира полевошпатова, застосовується при однократному випалі, наприклад, для санітарного фаянсу.

*Глазур для майоліки і гончарного товару* відноситься до класу самих легкоплавких фаянсових глазурей, звичайно фритованих, забарвлених, свинцевих і безсвинцевих, застосовується звичайно для подвійного випалу.

*Глазур для кам'яного товару* відноситься до типу відносно легкоплавких, що наближаються до тугоплавких глазурей  $1140\div 1250^{\circ}\text{C}$ . Найбільш типова глазур - земляна, часто застосовується полевошпатова глазур, а для каналізаційних труб - соляна глазур.

## 9.2 Основні вимоги до глазурей для керамічних виробів

Глазур, правильно підібрана до керамічного черепка, повинна задовольняти наступним вимогам:

1. Вона повинна мати рівну, дзеркальну блискучу склоподібну поверхню, за винятком тих випадків, коли метою є одержання спеціальних матових або кристалічних глазурей.

2. Глазурне покриття повинне міцно з'єднуватися з керамічною основою, без тріщин (цеку) або відшаровування (відскокування) і інших пороків.

3. Глазурі, що призначаються для виробів, що декоруються, не повинні руйнувати фарби.

Глазурі повинні, крім того, задовольняти і іншим вимогам, якщо такі до них пред'являються за умовами їхнього застосування, як, наприклад, відносно хімічної стійкості, термічної стійкості та ін.

Основним з найважливіших властивостей, що визначають якість глазурі, є плавкість. Глазур не має певної точки плавлення і характеризується деяким температурним інтервалом між початком розм'якшення і повним розплавленням - (плинністю). Плавкість, як і інші властивості глазурей, тісно пов'язана з їх хімічним складом.

Плавкість глазурі повинна бути обов'язково нижче плавкості відповідного черепка. Вона повинна давати нормальний розлив при температурах, що лежать значно нижче температури розм'якшення (деформації) черепка.

### 9.3 Фізико-хімічні процеси, що протікають при фарбуванні глазурі

Фарбування глазурі - фізико-хімічний процес. Хімізм фарбування полягає в тому, що деякі барвники вступають у взаємодію із кремнеземом розплаву, утворюють відповідні силікати, які надають глазурі той або інший колір. Такі барвники, які входять до складу глазурі, називаються - *молекулярними*. Таким чином, скло глазурі, забарвлене молекулярними барвниками, представляє собою істинний розчин.

Інші ж барвники розчиняються в склі глазурі, не вступаючи з ним у хімічну взаємодію. Для повного і рівномірного їхнього розподілу в скляному розплаві, з метою створення рівномірного фарбування, необхідно, щоб барвники перебували в дисперсному стані; тому їх називають *дисперсоїдними* або *колоїдними*. Скло, пофарбоване дисперсоїдними барвниками, являє собою колоїдний розчин.

При вторинній термічній обробці фарбування першого типу не змінюється, фарбування ж другого типу змінюється: воно проявляється саме при вторинному підігріві, називаному в техніці «наведенням».

Нарешті, є барвники, які практично не вступають у взаємодію з компонентами розплаву і у ньому не розчиняються. Природа фарбування ними скла нагадує глушіння. Ця група барвників відноситься до типу шпінелевих і застосовується, головним чином, для підглазурних фарб.

На фарбування скла (глазурі) впливає його хімічний склад. Встановлено, що в міру підвищення атомної маси лужного металу в склі, наприклад, від літію через натрій до калію, спектр переміщається від червоного до фіолетового, тобто з області спектра з довгою хвилею в область спектра з короткою хвилею. Така ж закономірність, щоправда менш яскраво виражена, спостерігається при заміні лужно-земельних металів, при тому ж лужному оксиді.

Встановлено, що спектральне поглинання збільшується в міру зростання іонного радіуса склоутворюючого лужного металу. Тому літієве скло забарвлюється слабкіше, ніж натрієве або, тим більше, калієве.

Відносно двовалентних металів такої закономірності не спостерігається.

Фарбування глазурі при тому самому барвнику змінюється залежно від складу глазурі - основи. Так, наприклад, оксид міді забарвлює безсвинцеві борні глазурі в бірюзевий колір, а при відсутності глинозему - у глибокий блакитний колір, а свинцева глазур при цьому забарвлюється в зелений колір. Оксид марганцю забарвлює ці глазурі відповідно у фіолетовий і коричневий кольори.

У цинкових глазурей коричневе забарвлення, викликане оксидом нікелю, при підвищеному вмісті окису цинку, переходить у пурпуровий, а потім - у синій колір.

## 9.4 Молекулярні і дисперсійні барвники

*Оксид кобальту* надає склу найбільш сильне вибіркове поглинання. Кобальтове скло надзвичайно сильно поглинає світло в жовтогарячій, жовтій і зеленій частинах спектра і має прозорість у крайніх червоній і фіолетовій його частинах. Тому кобальт надає склу синьо-фіолетове забарвлення із червонуватим відтінком.

Із *сполук хрому* найбільше практичне застосування як барвники глазурей мають оксиди хрому, калієві і натрієві хромати і біхромати  $(\text{K}_2, \text{Na}_2)\text{CrO}_4$ ,  $(\text{K}_2, \text{Na}_2)\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Хромати і біхромати через відносно легку розчинність придатні тільки для фритованої глазури.

Максимум поглинання хромових стекол перебуває в жовтій і фіолетовій частинах спектра, а найвища прозорість лежить у зеленій його частині. Вибіркове поглинання хрому значно слабкіше, ніж кобальту, тому інтенсивне забарвлення скла (глазури) досягається при значному вмісті оксидів хрому. Останні відрізняються відносною нестійкістю. Рівновага  $2\text{CrO}_3 \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 1,5\text{O}_2$  зміщується залежно від характеру газового середовища в ту або іншу сторону і цим обумовлюється строкатість хромового фарбування:  $\text{CrO}_3$  надає жовте, а  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - зелене забарвлення.

Зі *сполук марганцю* застосовують піролюзит  $\text{MnO}_2$  і марганцевокислий калій  $\text{KMnO}_4$ . Частіше застосовується піролюзит через його дешевину і, головне, нерозчинності у воді, що дуже важливо для сирих глазурей. Барвним початком цих сполук служить окис марганцю  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , що утворюється в результаті термічного розкладання  $\text{MnO}_2$  або  $\text{KMnO}_4$ . Однак, практично відновлення  $\text{MnO}_2$  іде частково ще далі - до закису марганцю  $\text{MnO}$ , що забарвлює скло у світло-фіолетовий колір. Тому для додання склу (глазури) більш темного фарбування доводиться вводити деякий надлишок  $\text{MnO}_2$  (4÷6%), щоб компенсувати втрату від часткового відновлення, що завжди має місце в газовій атмосфері печі, через наявність у продуктах горіння більшої або меншої кількості  $\text{C}$  і  $\text{CO}$ . При введенні більших кількостей піролюзиту (вище 6%) утворюються люстроподібні глазури з металевим блиском.

Легка відновлюванність оксидів марганцю викликає строкатість у фарбуванні глазури (скла). Скло, пофарбоване марганцем, показує максимум поглинання в зеленій частині спектра і прозоре для фіолетових і червоних променів. Крива поглинання сильно залежить від складу глазури (скла). Наприклад, безсвинцева глазур у присутності калію забарвлюється в рожевий колір, а в присутності натрію вона здобуває фіолетовий відтінок.

*Оксиди заліза* відрізняються ще більшою нестійкістю. Зсув рівноваги  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 4\text{FeO} + \text{O}_2$  у той або інший бік викликає різне забарвлення скляного розплаву. Тому, залежно від газової атмосфери печі, скло одержує різні відтінки, що обумовлюються перевагою  $\text{FeO}$  або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : окис заліза дає мінімум поглинання в жовтій частині, а закис – у синьо-зеленій частині спектра.

Таким чином, оксиди заліза, марганцю і хрому відрізняються більшою або меншою здатністю переходити з одного ступеня окиснення в інший і

викликати різні відтінки у забарвленнях, залежно від газового середовища випалу.

*Оксиди нікелю* застосовуються, головним чином, у вигляді  $Ni_2O_3$  і  $NiO$ , причому барвником є закис нікелю, що надає склу (глазурі) різні кольори - від фіолетового до червоно-коричневого.

*Уран*, якщо він перебуває в склі у вигляді іона уранілу  $UO_2^{2+}$ , надає склу флуоресціююче жовто-зелене забарвлення (у минаючому світлі - жовте, у відбитому - зелене).

Якщо уран міститься у вигляді уранату, то він забарвлює скло у жовтувато-жовтогарячий колір без флуоресценції. Звичайно уран у силікатних стеклах (глазурах) є присутнім у вигляді суміші уранілу і уранату.

*Мідь*, як барвник, займає проміжне положення. Вона відома як молекулярна фарба і як дисперсоїдна. Як барвники знаходять застосування оксиди міді  $Cu_2O$  (закис),  $CuO$  (окис) і їхні солі. Закис міді забарвлює скло в червоний колір, але фарбування нею представляє певні труднощі через легку окислюваність закиси в окис, що надає синій або зелений колір. Тому для попередження окислювання  $Cu_2O$  вводиться добавка відновників (закису олова, вугілля і інших речовин). Подібно золоту, закис міді може при відновленні давати в склі колоїдний розчин металевої міді.

## 9.5 Барвники шпинелевого типу

Сутність одержання цього виду фарб основана на тому, що в результаті випалу суміші різних оксидів групи  $R_2O_3$  і  $RO$  утворюються сполуки типу шпінелей  $RO \cdot R_2O_3$ .

Ізоморфна будова цих сполук сприяє утворенню сполук безперервного ряду твердих розчинів. Висока міцність кристалічної решітки шпінелей робить їх стійкими при високих температурах. Мала розчинність сполук цього типу в силікатному розплаві обумовлює високу покривну здатність і робить їх особливо ефективними для керамічних фарб.

Як барвники шпінельного ряду застосовуються наступні металеві оксиди:  $Fe_2O_3$  ( $FeO$ ),  $Cr_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $MnO$ ,  $CoO$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ .

Різні сполучення цих оксидів у різних кількісних співвідношеннях забезпечують одержання цілої гами кольорів: від чорного до коричневого.

Барвники шпинелевого типу надають можливість одержати цілу серію блакитних кобальтових і рожевих хромових барвників на основі сумішей:  $CoO-Al_2O_3$ ;  $CoO-MgO-Al_2O_3$ ;  $CoO-ZnO-Al_2O_3$ ;  $Al_2O_3-Cr_2O_3$ ;  $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ ;  $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ .

За інтенсивністю фарбування і чистоті тону перше місце займають цинкові барвники, останнє - кобальтові шпінелі і хромові корунди; магnezіальні барвники займають проміжне положення.

Одержання абсолютно чорного кольору можливо тільки за умови повного поглинання тілом всіх кольорів спектра. Досягти повного поглинання світла при допомогою одного якого-небудь металевого оксиду на сьогоднішній день

практично не вдається. Тільки на комбінованому погашенні кольорів вдало підбраною сумішшю оксидів заліза, хрому, кобальту, міді, нікелю і марганцю можна одержати забарвлення, що наближається до чисто чорного кольору.

Якщо окремі оксиди неправильно підбрані або не зовсім правильно погоджені, то це веде до залишкової світлової прозорості в певних областях спектра, що проявляється у вигляді побічного фарбування. Так, наприклад, якщо в суміші є надлишок кобальту, то фарбування здобуває синій відтінок. Точно так само чорна фарба приймає зеленуватий або коричневий відтінок якщо в суміші є відповідно надлишок оксидів хрому, заліза або нікелю. Різне поводження при високих температурах окремих барвників, що становлять суміші, створюють небезпеку появи різних відтінків фарбування глазурі. Практично майже неможливо усунути відтінки і створити при високих температурах стійке чорне фарбування.

У зв'язку з тим, що регулювати температурний режим випалу глазурі в промислових печах дуже важко, безпосереднє фарбування глазурі в чорний колір практикуються рідко. Чорне покриття досягається звичайно за рахунок застосування підглазурних керамічних фарб, для яких температурний режим випалу за умовами технологічного процесу, регулюється значно легше.

Чисто коричневе, так само як і чорне забарвлення глазурі не можна одержати за допомогою одного якого-небудь барвника (металевого оксиду). Коричневі барвники найчастіше складаються із суміші оксидів заліза і хрому. Застосовується також природний хромистий залізняк  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Крім суміші оксидів хрому і заліза, як коричнева фарба застосовуються різні сполучення інших оксидів, наприклад заліза і марганцю. Ще кращі результати дає суміш оксидів заліза, хрому і марганцю (піролюзиту).

Хімія процесу фарбування в коричневий колір цілком аналогічна фарбуванню в чорний колір і основана на утворенні відповідних шпінелей або, вірніше, їх твердих розчинів.

Хромова зелень також відноситься до складних барвників шпінелевого типу. Вона складається із суміші оксидів кобальту і хрому. У результаті пірохімічних реакцій виходить ряд твердих розчинів шпінелевого типу. Зміна кількісного відношення окремих компонентів суміші дозволяє створити цілу гаму кольорів від зеленого до синього з різними відтінками. Ці барвники мають значно більшу покрівну здатність, ніж кожна складова окремо ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

## 9.6 Глушіння глазурі

Роль глушіння полягає в тому, щоб знищити прозорість глазурі. У зв'язку з цим як глушители застосовуються такі речовини, які здатні створювати в склі (глазурі) численні дрібні кристалічні центри або зовсім нерозчинні в ньому, або розчинні при дуже високих температурах, які потім викристалізовуватися при охолодженні. У міру зниження температури число кристалічних центрів швидко збільшується, відбувається рівномірне і густе розсіювання їх по всій масі і утворення глухого непрозорого скла (глазурі). У глухому склі дрібні

кристалічні зародки рівномірно розподілені по всій масі і тому воно здається пофарбованим у густо молочний колір.

Глушіння відрізняється від фарбування дисперсоїдними барвниками тим, що останні, будучи в сильно дисперсному стані, розчиняються в склі, утворюючи з ним колоїдний розчин; дрібні часточки глушителів у склі не розчиняються, а залишаються в ньому у зваженому стані.

Як глушители глазури (скла) застосовуються: оксид олова ( $\text{SnO}_2$ ), титану ( $\text{TiO}_2$ ), цирконію ( $\text{ZrO}_2$ ), циркон  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ , фториди - плавиковий шпат  $\text{Ca}_2$  і кріоліт  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ , фосфати, оксид сурми  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  і ін.

Найбільш інтенсивне глушіння дає оксид олова. Ступінь глушіння скла (глазури) залежить від його складу: багаті на кремнезем глазури розчиняють у собі  $\text{SnO}_2$ , і тому вони залишаються прозорими навіть при 6%  $\text{SnO}_2$ . Глушінню глазури в цьому випадку сприяють  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  і  $\text{ZnO}$ , а також фториди.

Крім  $\text{SnO}_2$ , гарні результати дають інші глушители. Досить рівномірне і стійке глушіння дає  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , однак отруйність сурми перешкоджає її широкому застосуванню.

Здатність  $\text{TiO}_2$  глушити скло обумовлюється координацією, у якій титан перебуває в склі. Можливе існування двох координаційних форм титану: шестерна (октаедрична) і четверна (тетраедрична). Чим вище основність і, особливо, лужність скла (глазури), тим більша частина титану здатна переходити із шестерної координації в тетраедричну. Інакше кажучи, у цьому випадку  $\text{TiO}_2$  ізоморфно заміщає  $\text{SiO}_2$  і переходить у скловидний стан. Якщо титан перебуває в склі в шестерній (октаедричній) координації, властивій рутилу, то  $\text{TiO}_2$  чинить сильне глушіння.

Більше інтенсивні глушіння викликають титанові глазури, що містять  $\text{ZnO}$  і  $\text{MgO}$ , які сприяють збереженню титану в шестерній координації. Оксиди лужних металів (особливо окис калію), сприяють переходу в тетраедричну координацію і різко послабляють заглушенність глазури. Однак можливо, що в присутності  $\text{ZnO}$  і  $\text{MgO}$  утворюються сполуки шпінелевого типу  $2\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$  і  $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ .

Для глушіння глазури застосовуються також цирконієві глушители (оксид цирконію  $\text{ZrO}_2$  і циркон  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ).

Як глушители глазури також застосовуються фториди. Глушіння відбувається за рахунок виділення кристалів  $\text{NaF}$  і  $\text{CaF}_2$ , можливо, і інших фторидів  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  та ін. Вплив окремих двовалентних оксидів на ступінь глушіння скла фторидами можна розташувати в такому порядку по ступені зростання глушіння -  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ .

Борний ангідрид при заміні ним кремнезему сильно послабляє глушіння фторидами, також послабляють глушіння луги ( $\text{Na}_2\text{O}$  і особливо  $\text{K}_2\text{O}$ ).

Оксид алюмінію сприяє глушінню.

Здатність фосфатів глушити основана на тому, що фосфатне скло має обмежену розчинність. Тому окремі крапельки його залишаються у зваженому стані, у вигляді емульсії, і цим надають склу (глазури) молочно-біле

забарвлення. При високій температурі емульсія розчиняється в склі і тоді скло втрачає рівномірність глушіння.

Інтенсивність глушіння тим вище, чим більше різниця між коефіцієнтами заломлення основного скла і глушителя. Тому для зменшення коефіцієнта заломлення основного скла (глазури) варто вводити такі компоненти, як  $V_2O_3$  і  $Al_2O_3$ , які характеризуються низькими коефіцієнтами заломлення. Крім того, збільшуючи в'язкість скляного розплаву, глинозем сприяє втриманню «емульсії», тобто відіграє роль стабілізатора при високих температурах. Показники заломлення окремих глушителей у глазурах становлять:  $SnO_2$  - 2,04;  $ZrO_2$  - 2,30;  $Sb_2O_3$  - 2,09 і  $TiO_2$  - 2,52÷2,76, у той час як показник заломлення склоподібної основи дорівнює 1,50÷1,55. Така велика різниця між показниками заломлення глушителей і склоподібної основи в значній мірі підсилює здатність заглушувати.

## 9.7 Готування і нанесення глазури

*Сирі глазури.* Для одержання однорідної суміші застосовують зазвичай подвійний помел. Перший, більш грубий, помел окремих кускових сировинних матеріалів, як кварц, польовий шпат, доломіт здійснюється сухим способом на бігунах або в кульовому млині. Другий – тонкий. Спільний помел всієї складової суміші (шихти в цілому) здійснюється мокрим способом у кульовому млині.

Тонкість помелу у виробничій практиці визначається для порцелянової і фаянсової глазури залишком на ситі в 10000 отв/см<sup>2</sup> не більше 0,1%. Для глазурей інших виробів допускається більш грубий помел.

*Фритовані глазури.* У випадку, коли для глазурей, переважно легкоплавких, застосовуються розчинні у воді матеріали, як наприклад, сода, поташ, бура і інші, прибігають до фриткування. У процесі фриткування  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $V_2O_3$  реагують із іншими компонентами глазурної суміші і утворюють практично нерозчинні сполуки. Крім того, скловидний стан, що досягається при фриткуванні, робить глазур і більш легкоплавною.

Для готування фрити окремі кускові компоненти шихти піддаються сухому, відносно грубому, помелу з доведенням розміру зерен кварцу і польового шпату не вище 0,5÷0,7 мм, а доломіту або вапняку - не більше 0,2 мм. Цей розмір часток достатній для забезпечення нормального ходу варіння.

Фриткування глазури здійснюється в спеціальних печах, типу скловарних, при температурі порядку 1200÷1300°C. Сплавлена фрита виливається в басейн із водою, де вона піддається мокрій грануляції. Гранульована фрита сильно розпушується і цим полегшується помел, що здійснюється звичайно в кульовому млині мокрим способом.

Глинисті добавки, необхідні для надання глазури необхідної пластичності (з метою кращого приставання глазури до черепка) і попередження осідання шлікера можна вводити при помелі.

*Нанесення глазури* на черепок виробів можна робити: 1) сухим способом - посипанням; 2) мокрим - зануренням або поливанням; 3) розпилюванням за допомогою пульверизатора або аерографа; 4) пензлем.

## 9.8 Сировинні матеріали, застосовувані для виробництва глазури

Всі сировинні матеріали, які використовуються для виробництва глазури, діляться на дві основні групи:

- 1) головні - для створення склоподібної основи глазури;
- 2) допоміжні - для фарбування або для глушіння глазури.

До першої групи відносяться: пісок, польові шпати і їхні породи (пегматити), каолін, глина, сода, поташ, борвміщуючі мінерали, барієві сполуки, карбонати кальцію і магнію, оксиди цинку, стронцію і інші (табл. 6.).

Основним матеріалом у складі глазурей є кремнезем.

Таблиця 6 - Основні матеріали, що входять до складу глазурей

Складові частини	Назва сировинних матеріалів
SiO <sub>2</sub>	Кварц, кварцовий пісок, кремій, пемза, польовий шпат, каолін, скляний бій.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Каолін, глина, нефелі, польовий шпат, кріоліт і ін.
PbO	Сурик, свинцевий глет.
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Бура, борна кислота, борацит і ін.
CaO	Крейда, мрамур, вапняний шпат, доломіт, доменний і мартенівський шлаки.
MgO	Доломіт, тальк, магнезит.
BaO	Важкий шпат, вітерит.
K <sub>2</sub> O	Поташ, польовий шпат, нефелін, селітра, пемза, андезит і ін.
Na <sub>2</sub> O	Сода, сульфат, селітра, бура, поварена сіль, польовий шпат, нефелін.
SnO <sub>2</sub>	Оксид олова, хлористе олово, олов'яні білила.
SrO <sub>2</sub>	Оксид стронцію.

Всі матеріали, що відносяться до першої групи, за своїми властивостями діляться на тугоплавкі, плавні, знебарвлювачі, окисники, відновники.

Деякі матеріали відрізняються рядом перерахованих властивостей: так, селітра може застосовуватися як плавень, освітлювач, окисник.

**Відновники.** Для відновлення сірчаноокислих сполук натрію і калію застосовують деревне вугілля, кокс, антрацит, іноді застосовують металеві порошки алюмінію або магнію. Відновники не можна вводити до складу свинцевих глазурей.

**Окисники.** До них відносяться натрієва і калієва селітра і перекис марганцю і барію. Кисень, який виділяється цими матеріалами в процесі варіння глазури, вступає в сполуки з органічними речовинами, що втримуються

в шихті, розкладає їх і зберігає забарвлення глазурі бажаного кольору. Кисень також перешкоджає відновленню свинцевого глету, що легко відновлюється до металевого свинцю із забарвленням глазурі в темний і чорний колір.

**Знебарвлювачі.** Глазурі, приготовлені із чистих матеріалів, все-таки мають забарвлення блакитнуватого, зеленуватого, жовтуватого і іншого відтінків. Це забарвлення викликається сполуками заліза у сировинних матеріалах, які використовуються для виробництва глазурей. Введення в шихту знебарвлюючих матеріалів усуває або послабляє забарвлення. Знебарвлення відбувається шляхом ослаблення барвної здатності барвників глазурей або утворенням додаткових кольорів до неї.

Хімічний метод знебарвлення полягає в тому, що для переведення закису заліза, що дає інтенсивний колір в окис заліза, до складу шихти глазурей додають окиснювачі: селітру, трьохокис миш'яку і ін. Додавання в шихту повареної солі переводить окис заліза в хлорне залізо, останнє випаровується при високих температурах. Для усунення жовтуватого відтінку глазурі в результаті наявної в шихті оксиду нікелю додають оксид кобальту. Глазурі фаянсові найчастіше знебарвлюються солями кобальту  $\text{CoCO}_3$  і рідше -  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

Серед плавнів, які застосовуються для виготовлення легкоплавких безсвинцевих глазурей, кисневі сполуки бору займають провідне місце. Борні глазурі відрізняються рядом позитивних властивостей: борний ангідрид є типовим склоутворювачем, має здатність утворювати евтектичні розплави з низькою температурою плавлення, має низький коефіцієнт термічного розширення і невелику в'язкість розплаву, що надає глазурям гарний блиск і розлив.

Лужні оксиди вводяться в глазур у вигляді:

а) природних мінералів, головним чином із групи польових шпатів, рідше - у вигляді нефеліну, сподумену та інших мінералів;

б) штучних лужних металів - сода кальцинована, поташ, селітра, бура.

Оксид натрію вводиться в глазур через польові шпати, а для фритованих глазурей у вигляді бури, соди і селітри.  $\text{Na}_2\text{O}$  збільшує коефіцієнт термічного розширення глазурі і знижує її еластичність. Головне призначення - знизити температуру плавлення глазурі. На відміну від  $\text{Na}_2\text{O}$  окис калію діє більш сприятливо у відношенні пружних і термічних властивостей глазурі.

Оксид барію вводиться у вигляді синтетичного вуглекислого барію. Вона робить глазур більш легкоплавною; маючи високий показник заломлення, що уступає тільки свинцю,  $\text{BaO}$  надає глазурі сильний блиск.

Оксид стронцію за властивостями займає проміжне положення між  $\text{BaO}$  і  $\text{CaO}$  і має значення при виготовленні легкоплавких глазурей, головним чином для господарської порцеляни. Оксид стронцію подібний  $\text{BaO}$ , є сильним плавнем, але не отруйний.

Оксид свинцю застосовується у вигляді свинцевого сурику або глету  $\text{PbO}$ . Він надає глазурям легкоплавкість, блиск, високі механічні (крім твердості) і пружні властивості. Однак отруйність обмежує його застосування, подібно

окису барію, і свинцеві глазурі застосовуються для виробів, що не стикаються з їжею.

Оксид берилію  $\text{BeO}$  в глазурі відіграє роль плавня. Він, подібно магнію, зменшує в'язкість глазурі і сприяє кристалізації. Берилієві глазурі мають знижений коефіцієнт термічного розширення. Для введення в глазур  $\text{BeO}$  користуються технічним продуктом окису берилію.

Глинозем уводиться, головним чином, у вигляді каоліну. Глина підвищує міцність зв'язку між глазур'ю і керамічним черепком.

## **10 ПОРИСТІ І ВИСОКОДИСПЕРСНІ МАТЕРІАЛИ**

До цієї категорії можуть бути віднесені всі пористі (ніздрюваті) конструкційні матеріали будь-якої природи, у тому числі спучені, піноматеріали, сипучі матеріали широкого діапазону фракційної складу: від великого гравію і щебенів до високодисперсних порошків, а також волокнисті матеріали.

Загальними для них є: висока пористість і питома поверхня. Саме вони і визначають специфічні і унікальні експлуатаційні властивості та області практичного застосування. У конструкційних матеріалів пористість може бути відкритою і закритою. У сипучих матеріалів міжзеренна пористість завжди відкрита, а внутрішньо-зеренна - відкрита і закрита. Волокнисті матеріали мають завжди відкриту міжволоконну пористість (мінеральна вата, склотканина).

Загальна пористість обумовлює поєднання наступних властивостей: низька уявна щільність (конструкційні матеріали) або насипна щільність (сипучі матеріали), низька теплопровідність і акустична провідність. На них основане застосування таких матеріалів у будівництві: у самотійному вигляді (конструкційні матеріали), у вигляді легких заповнювачів (у бетонах) або як засипка. Для теплоізоляційних властивостей закрита пористість завжди буде більш бажаною.

У матеріалів з відкритою (наскрізною) пористістю з'являється унікальна трансфузійна здатність - здатність пропускати через себе рідкі і газоподібні субстанції. На цьому засноване широке застосування таких матеріалів як фільтрів і сит. Висока питома поверхня таких матеріалів обумовлює можливість їхнього застосування як сорбентів, носіїв каталізаторів і т.д. У цьому випадку на передній план виходять і повинні враховуватися властивості та стан поверхні (енергетика, фізико-хімія). З'являється унікальна здатність керування такими властивостями шляхом модифікування поверхні.

### **10.1 Теорія пороутворення**

Пори – це проміжки (порожнини) між елементами структури матеріалу. Сукупна інтегральна характеристика пор називається пористістю. Пори утворюються в матеріалах на різних стадіях виготовлення.

Пористість матеріалів обумовлює як зміну деяких фізико-механічних властивостей (наприклад, зменшення уявної щільності, теплопровідності), так і появу принципово нових (здатності всмоктувати рідину, пропускати газу і рідини та ін.).

Залежно від форми і ступеня зв'язаності порових каналів розрізняють пористість відкриту, яка обумовлює проникність матеріалів, і закриту (замкнену).

З кількісної точки зору пористість характеризується відносною частиною об'єму матеріалу, зайнятого порами (або об'ємом пор в одиниці об'єму матеріалу).

Пористість, особливо відкрита, різко підвищує хімічну активність матеріалів, знижує їхню корозійну стійкість і жароміцність, оскільки в хімічних реакціях бере участь вся поверхня відкритих пор усередині матеріалу

Велика внутрішня поверхня деяких оксидних матеріалів, що пов'язана з наявністю великої відкритої пористості, дає можливість застосовувати їх в якості сорбентів і носіїв каталізаторів.

У традиційних керамічних матеріалах і матеріалах, одержаних порошковими методами, пори виникають вже на стадії формування (пресування) вихідних глинистих матеріалів і порошоків.

Пори можна створювати штучно - введенням легких пороутворювачів у керамічні матеріали або спінюванням і швидким охолодженням силікатних розплавів при одержанні пінистих матеріалів.

Залежно від розміру пор розрізняють пористість: надкапілярну (розмір більше 0,1 мм), капілярну (розмір від 0,0002 до 0,1 мм); субкапілярну (розмір менш 0,0002 мм).

Виділяють іноді макропори - (розміром більше 1 мм) і мікропори (розміром менш 1 мм). Мікропори розміром менше 0,1 мкм називають іноді ультракапілярними. Пористість називається відкритою, якщо пори сполучаються між собою і поверхнею (по них можуть рухатися рідини або газу), і закритою, якщо пори ізольовані. Загальна пористість визначається сумою об'ємів відкритих і закритих пор.

Сполучені пори зустрічаються переважно в спечених пористих матеріалах, фільтрувальних матеріалах і сорбентах. У таких пор, як правило, немає постійної форми.

У дрібнокристалічних і аморфних матеріалах пори при високій температурі можуть заліковуватися також дифузійно-в'язким плином матеріалу під дією лапласівського негативного тиску, пропорційного питомій поверхні енергії речовини, віднесеної до радіуса кривизни поверхні.

Виникнення пористості обумовлюється різними причинами. Так, пористість завжди характерна для матеріалів, які одержують порошковими методами, і для керамічних матеріалів. Їхня пористість становить від часток відсотка (при спіканні під тиском або при наявності рідкої фази) до 80% і більше, якщо використовуються легкі пороутворювачі. Внаслідок пористості можлива усадка порошкових тіл при спіканні.

## 10.2 Методи поризації матеріалів

**Спосіб введення добавок, що вигорають при випалі,** оснований на введенні в шихту подрібнених горючих твердих матеріалів або їх сумішей - коксу, антрациту, кам'яного вугілля, тирси, торфу та ін. Відформовані пластичним або напівсухим способом виробу сушать і випалюють в окисному середовищі по режиму, що забезпечує вигорання добавок і утворення пор.

**Спосіб піноутворення оснований на введенні** в суспензію вогнетривкого матеріалу певних піноутворювачів і закріплювачів. Для утворення пухирців повітря в масі при одержанні пінолегковага в суспензію додають окремо приготовлену піну, куди при енергійному перемішуванні вводять поверхнево-активну добавку-каніфольне мило, сапонін (мильний корінь), а для стабілізації піни - міздровий клей.

**Спосіб хімічного спучування.** При хімічному способі для утворення газу найчастіше використовують добавку подрібненого доломіту і сірчаної кислоти (у якості закріплювача застосовують гіпс або цемент) або тонко подрібнену алюмінієву пудру в сполученні з кислотами або лугами.

Способом хімічного спучування одержують також корундові і цирконієві виробу. Як вихідний матеріал використовують мелений або немелений технічний глинозем, оксид цирконію або циркон. Газоутворюючем служать суміш доломіту з ортофосфорною кислотою або алюмінієвою пудрою в сполученні з гідратом окису кальцію; як стабілізатор спученої маси використовують гіпс.

## 10.3 Конструкційні пористі і пінисті матеріали

Піноматеріали - матеріали з ніздрюватою (пористою) структурою. Відрізняються невеликими об'ємною масою і теплопровідністю. У пінистих матеріалах звичайно є великі макропори (від 1 до 3÷5 мм), що спостерігаються візуально, і рідко - мікропори мікрометрового розміру, видимі лише в мікроскоп. Матеріали з макропористою структурою містять, як правило, і мікропори в стінках, що розділяють великі (замкнуті і сполучені) пори.

До штучних пінистих матеріалів відносяться: ніздрюваті бетони, які одержують тужавінням і твердненням дисперсної суміші на основі мінеральних в'язучих матеріалів, пориста кераміка, одержана з глинистих матеріалів випалом до спікання; пористе скло, та інші. До природних пінистих матеріалів відносяться деякі гірські породи.

Ніздрюваті бетони розрізняють за способом утворення пор:- змішуванням з піною або газоутворювачем, залежно від чого одержують пінобетон або газобетон. Аналогічно: на вапні готують піносилікат, на гіпсі - піногіпс, на магнезійному в'язучому - піномагнезит.

Пористу кераміку розрізняють за способом утворення пористої структури. Пористість може бути обумовлена вигоряючими добавками або створена змішуванням сирцю з піною.

Пористе скло, одержане з тонкоподрібненого скляного бою або гранульованого скляного розплаву, називається піносклом.

**Природні пінисті матеріали** - вулканічні пемза, туфи, лава (туфолава) - мають загальну назву «пильні камені». До них відносяться і осадові породи - вапнякові туфи і черепашники. Такі пінисті матеріали добувають, вирізуючи блоки з гірського масиву. Відходи дроблять на щебінь. Пінисті матеріали застосовують у вигляді панелей, блоків і стінових каменів. Об'ємна маса цих матеріалів  $500 \div 1200 \text{ кг/м}^3$ , міцність на стиск  $0,5 \div 7,5 \text{ МПа}$

Пінисті матеріали застосовують і для звукоізоляції. Можуть використовуватися одночасно і як оздоблювальні.

### **Пориста фільтруюча кераміка**

Пориста фільтруюча кераміка представляє собою особливий вид керамічних виробів зі штучно створеною з допомогою спеціальних технологічних прийомів підвищеною пористістю і регульованим розміром та формою пор. Такі вироби знаходять широке застосування як фільтруючі елементи для очищення повітря і різних газів, води, кислих і лужних розчинів, для очищення стічних вод і інших рідин різноманітного призначення. Фільтруюча кераміка повинна мати високу проникність для рідин і газів, досить високу механічну міцність і бути хімічно стійкою в певних середовищах.

### **Теплоізоляційна легковага і вогнетривка кераміка**

Виробництво теплоізоляційної легковагої кераміки найбільш доцільно для виготовлення легковагих вогнетривів. Легковагові вогнетриви характеризуються теплоізолюючими властивостями, що досягаються завдяки великій пористості. Заповнені повітрям пори погано проводять тепло. Теплоізоляційні вогнетриви можна застосовувати у вигляді цегли і суцільної ізоляції (засипання порошками).

Виробництво легковагих вогнетривів оснований на наступних способах:

- введення в керамічну масу вигоряючих (газоутворюючих) добавок;
- введення в шлікер шихти підготовленої піни – пінолегковаг;
- хімічних реакцій – хімлегковаг.

Коефіцієнт теплопровідності легковагих вогнетривів в 2-3 рази менше, ніж у звичайних вогнетривів.

Широке застосування знаходять також високовогнетривкі легковагі вогнетриви на основі оксидів. Пористі корундові матеріали можуть використовуватись при температурі до  $1700 \div 1800^\circ \text{C}$  у окисному і відновному середовищах. Легковагові цирконієві матеріали рекомендовані до використання при температурі порядку  $2000^\circ \text{C}$  у вакуумі, середовищі водню, азоту, повітря.

## 10.4 Піноскло

Піносклом називають легкий ніздрюватий формований матеріал зі скла, що представляє собою затверділу скляну піну. Ніздрювата будова піноскла теоретично може бути отримана: введенням до складу скляної шихти речовин, що викликають сильне піноутворення в процесі варіння скла; пропусканням через розплав скла повітря або газів; спінюванням розм'якшеного скла під вакуумом. Але ці методи не набули практичного застосування. Реально на практиці використовують:

- спікання суміші порошкоподібного скла з газоутворювачем (порошковий спосіб);
- спінювання подрібненого скла піноутворюючими речовинами, наприклад, мильним коренем, на холоді з наступним фіксуванням структури спіканням часток скла (холодний спосіб).

У промислових масштабах піноскло одержують у вигляді плит тільки порошковим способом. У напівпромислових умовах відпрацьована технологія виготовлення піноскла холодним способом, яким легше одержувати вироби складної форми (шкарлупи, сегменти).

Залежно від призначення порошковим способом одержують теплоізоляційне, звукопоглинаюче і спеціальне піноскло.

Теплоізоляційне піноскло розділяють на ізоляційно-будівельне і ізоляційно-монтажне.

**Теплоізоляційне піноскло** має наступні властивості (табл.7).

Таблиця 7- Властивості теплоізоляційного піноскла

Властивості	Піноскло	
	ізоляційно-будівельне	ізоляційно-монтажне
Об'ємна вага в кг/м <sup>3</sup>	160-250	130-160
Коефіцієнт теплопровідності при 20°C у Вт/(м·К)	0,07-0,09	0,06-0,08
Водопоглинення в об. %	5-15	До 5
Межа міцності в МПа:		
на стиск	0,8-2,0	0,5- 0,8
на вигін	0,5-1,0	0,3- 0,4

Об'ємна вага теплоізоляційного піноскла значною мірою визначає всі інші найважливіші його властивості.

Звукоізоляційне піноскло відрізняється від теплоізоляційного наявністю сполучених пор, що обумовлює високе водопоглинення (60÷75% по об'єму), і підвищене звукопоглинання.

Для всіх видів піноскла, характерні негорючість і біостійкість. Піноскло із замкнутими порами відрізняється також морозостійкістю і плавучістю.

Теплоізоляційне і звукоізоляційне піноскло легко піддається механічній обробці: його можна пиляти і свердлити. У піноскло можна також вбивати цвяхи. Піноскло, забарвлене в різні кольори, може бути використане для декоративних цілей.

#### **Технологія виготовлення**

Суть порошкового способу полягає в наступному. При нагріванні тонкоподрібненої суміші скла і газоутворювача (2÷3)% до температур ~850°C гази, що утворюються в результаті згоряння або дисоціації газоутворювача, або хімічної реакції між газоутворювачем і деякими компонентами скла, спінюють розм'якшене скло. Структура пор в значній мірі залежить від температури і терміну витримки (рис.4).

Завдяки швидкому затвердінню скла при охолодженні виробу після спінювання ніздрювата структура матеріалу стабілізується. Затверділе піноскло, як і будь-який інший скляний виріб, повільно відпалюють, а потім піддають механічній обробці.

Для виготовлення піноскла використовують відходи склоробного виробництва або спеціально зварене скло. Для виробництва теплоізоляційного піноскла застосовують вуглецеві газоутворювачі, а для звукопоглинаючого - карбонатні. Найчастіше застосовують антрацит або кокс (теплоізоляційне) і вапняк (звукоізолююче). Газоутворювачі попередньо подрібнюють.

Шихту готують у кульових млинах. Форми, наповнені шихтою, надходять у піч спінювання, де нагріваються до температури, необхідної для утворення піноскла. По виходу форм із печі з них вилучають блоки піноскла, які передають у піч відпалу. Для надання плитам піноскла точних розмірів і товарного виду їх піддають механічній обробці – різанню.

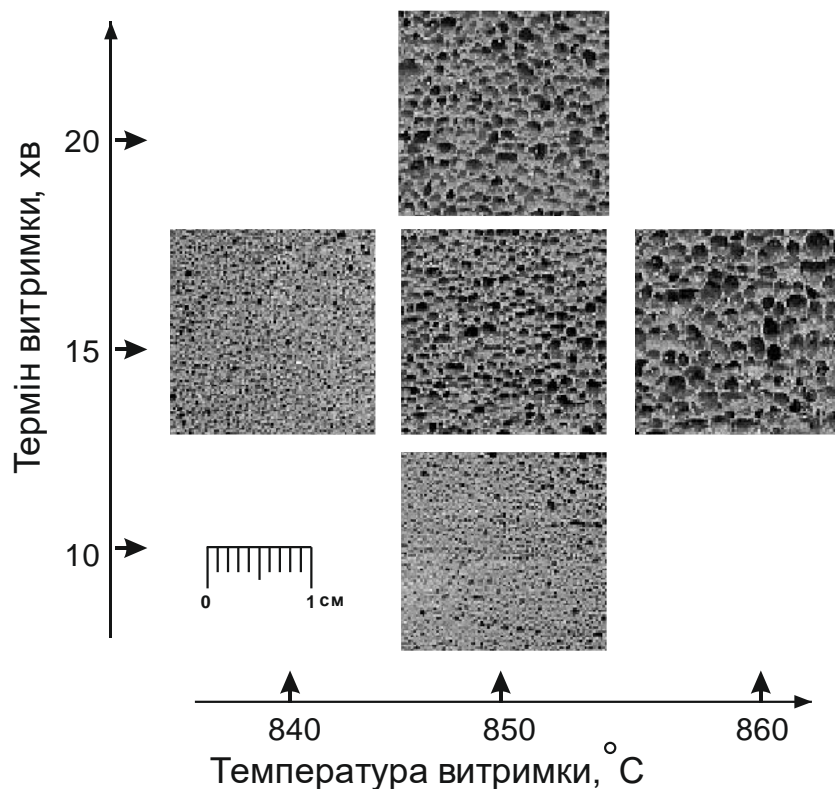


Рис. 4. Залежність структури пор від температури і терміну витримки

### Холодний спосіб

При спінюванні скла холодним способом у якості піноутворювача використовують мильний корінь, а як стабілізатор піни - бентонітову або вогнетривку глину і розчинне скло.

Особливістю холодного способу виробництва є те, що, завдяки введенню стабілізатора, ніздрювата маса в процесі сушіння і термічної обробки в печі при температурі  $650\div 700^{\circ}\text{C}$  не дає усадки. Це полегшує одержання виробів складної форми.

### 10.5 Стільниковий ситал

Унікальним матеріалом сучасного матеріалознавства є так званий «стільниковий (сотувий) ситал». Цей матеріал має ажурну макроструктуру у вигляді наскрізних односпрямованих пустотних каналів, розділених найтонкішими перегородками. Цей матеріал має малий аеродинамічний опір газовому потоку, що продувається в напрямку каналів. Така стільникова структура одержується з ситалу літієвоалюмосилікатної системи. Цей ситал відрізняється високою жаростійкістю, а головне – термічним коефіцієнтом лінійного розширення практично рівним нулю. Як наслідок – найвища термостійкість. Він може витримувати зміни температури (термоудар) завбільшки  $1000^{\circ}\text{C}$ . Він стійкий у хімічному відношенні і витримує тривалу експлуатацію при температурах до  $1100^{\circ}\text{C}$ . Велика питома теплоємність дозволяє йому накопичувати в собі велику кількість теплоти. Такий

ніздрюватий матеріал можна пиляти, свердлити, обточувати і шліфувати звичайним металообробним інструментом, що підвищує його цінність.

За конструкцією він являє собою пакет міцно з'єднаних між собою рифлених і гладких листів (шарів) зі склокераміки, що чередуються один з одним, у якому між такими шарами утворюються канали трикутного перетину висотою від 0,5 до 1,1 мм із товщиною перегородки приблизно від 0,12 до 0,15 мм. (рис. 5).

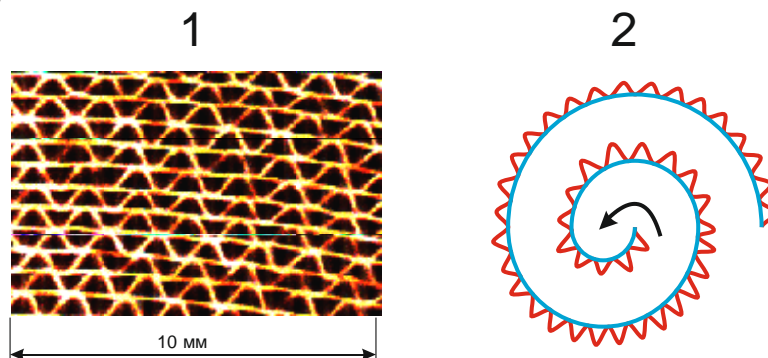


Рис. 5. Стільниковий ситал

Шари (один плоский, другий гофрований) одержують із порошку майбутнього ситалу з термопластичним полімером. Їх накручують один на одного (рис. 5). Конструкцію, що утворилася, піддають випалу, у процесі якого основа вигорає, а часточки кераміки (скла) спікаються, завдяки чому утворюється суцільна стільникова структура. У подібному процесі вихідний порошок може перебувати в склоподібній формі і піддаватися кристалізації для утворення склокераміки при випалі. Унікальні властивості такого матеріалу дозволяють використовувати його для виготовлення регенераційних теплообмінників або носіїв каталізаторів.

#### **«Випотіваючі» матеріали**

Це матеріали, робоча поверхня яких охолоджується внаслідок випотівання рідин або газів через пори або перфорації. Це різновид пористих матеріалів, призначених для активного теплового захисту.

Розрізняють матеріали, що охолоджуються транспіраційно і що самоохолоджуються. До транспіраційно охолоджуваних відносяться матеріали, у яких активний тепловий захист здійснюється примусовою подачею через пористий (або перфорований) матеріал рідких або газоподібних холодоагентів, що рухаються назустріч тепловому потоку і охолоджують матеріал внаслідок поглинання тепла, а у випадку рідких холодоагентів і досить високого рівня температур - ще більш інтенсивного тепловбирання при випарюванні або дисоціації рідини.

Визначальною характеристикою транспіраційно охолоджуваних матеріалів є проникність матеріалів, що обумовлена величиною відкритої пористості, геометрією наскрізних каналів і ступенем шорсткості їхньої поверхні.

До матеріалів, що «потіють» (само охолоджуються), відносяться матеріали, що представляють собою пористий тугоплавкий каркас, пори якого заповнені високоентальпійним наповнювачем. Фазові або хімічні перетворення наповнювача (плавлення, випарювання, сублімація, дисоціація і т.п.) обумовлюють основний теплопоглинальний ефект. Такими наповнювачами служать більш легкоплавкі метали, температури кипіння або плавлення яких нижче температури плавлення матеріалу каркаса, а також хімічні сполуки, що сублімуються або розкладаються з ендотермічним ефектом.

Дія таких матеріалів пов'язана з так названою абляцією. Абляція – це винесення речовини з поверхні твердого тіла під впливом випромінювання чи потоку гарячого газу, тобто це складний процес ерозії та дезінтеграції матеріалів, що відбувається під дією тепла. Може включати плавлення, випаровування, сублімацію. Ці матеріали мають назву «жертвоних».

Перевага таких матеріалів у порівнянні із транспіраційно охолоджуваними - немає необхідності в ємностях для зберігання холодоагенту і у засобах подачі його, недолік - строго обмежені часові ресурси їхньої експлуатації, обумовлені об'ємом активного абліруючого компонента, що втримується в порах тугоплавкого каркаса.

## 10.6 Природні пористі матеріали

**Пемза.** Легка, пориста вулканічна порода, що представляє собою спінене скло, що утворилося з кислих і середніх магм із вмістом більше 65%  $\text{SiO}_2$ , до 2% мікролітів польових шпатів і кварцу. Утворюється із сильно насиченого газами силікатного розплаву, що вибухоподібно звільняє їх при виверженні. Висока в'язкість кислих магм перешкоджає повному виділенню газів, що призводить до формування незліченних пухирців, розділених тонкими перегородками. Пористість досягає 80%. Пемзу застосовують як абразивний матеріал, як наповнювач легкого бетону (пемзобетон), для фільтрів і сушильних апаратів у хімічній промисловості.

**Туфи.** Пористі або щільні гірські породи різного походження. Розрізняють туфи вулканічні і вапняні. Вулканічні туфи - гірські породи, що виникли при ущільненні і цементації твердих продуктів вулканічних викидів (попелу, піску, і більших уламків). Вапняні туфи - гірські породи, що утворилися з карбонату кальцію в процесі осадження його із джерел.

**Трахіт.** Ефузивна гірська порода, що складається з лужних польових шпатів, невеликої кількості плагіоклазу і кольорових мінералів (біотиту, авгіту). Основна маса трахіту складається зі скла і мікролітів польового шпату. По хімічному складі розрізняють трахіти лужні і лужноземельні. Деякі трахіти застосовують у якості кислотостійкого матеріалу, або як добавку до гідравлічного цементу

**Трепел.** Високопориста, слабо зцементована або пухка осадова порода. Синоніми: кізельгур, глобулярний трепел, кремінне борошно, полірувальна земля. Трепел складається з кремнезему. Сторонні домішки: глинисті мінерали,

карбонат кальцію, глауконіт, цеоліти, мусковіт, органічні залишки кремінних губок. Походження біохемогенне. Трепел - продукт глибокої переробки органогенного кремінного матеріалу (діатомових, губкової біомаси). Трепел застосовують для регенерації трансформаторних масел, фільтрації нафтопродуктів і газів, при очищенні і відбілюванні цукрових сиропів, тваринного і рослинного масла, гліцерину, фруктових соків. Крім того, трепел використовують для виготовлення тепло- і звукоізоляційних матеріалів, як шліфувальний матеріал, наповнювач, каталізатор у виробництві динаміту, у фармацевтичній промисловості.

**Діатоміт.** Легка пухка або слабко зцементована осадова гірська порода, що складається переважно з мікроскопічних кременистих панцирів одноклітинних діатомових водоростей. Синоніми: діатомова земля, інфузорна земля, гірське борошно, кізельгур. При вторинних змінах діатоміт переходить у трепел і опоку, тому більшість його родовищ перебувають разом з родовищами трепелів і опок.

Найбільш великі споживачі діатомітів — цементна і будівельна промисловість, де їх використовують як гідравлічні добавки при виробництві цементу і як наповнювачі, при виготовленні легкого бетону. У хімічній промисловості діатоміт використовують у виробництві фарб, пластичних мас, гуми, паперу, а також як адсорбент; у харчовій і нафтовій промисловості.

Діатоміт застосовують для виготовлення динаміту, уловлювання радіоактивних речовин з води, а також очищення промислових стічних вод. Тонкомолотий діатоміт являє собою м'який абразивний і полірувальний матеріал.

## 10.7 Штучні пористі матеріали

**Шлаки.** Побічний продукт металургійних плавильних процесів, а також процесу спалювання твердого палива. Доменні шлаки використовують у виробництві шлакобетону, шлакопортландцементу, шлакової пемзи, заповнювачів для бетонів, шлакоситалів.

**Зола.** Випалена мінеральна (неорганічна) частина палива, що утворюється при повному його згорянні. Залежно від виду підготовки і умов спалювання палива розрізняють золу пилоподібного і шарового спалювання.

Золу використовують в якості гідравлічної добавки до цементу, як кремнеземистий компонент при виробництві газобетону, легких щільних і поризованих керамзитобетонів. Наявність силікатів і алюмінатів кальцію і вільних оксидів кремнезему і глинозему, високий ступінь аморфізації структури, в якій переважає вміст склоподібних часток тонких фракцій обумовлюють активність золи, тобто здатність при змішуванні з водою взаємодіяти з гідроксидом кальцію з утворенням гідросилікатів, гідроалюмінатів і інших сполук, що забезпечують структуроутворення штучного каменю.

**Аглопорит.** Пористий матеріал, який одержують агломерацією (спіканням) паливних шлаків або золи, і глинистих порід. Як добавки застосовують антрацит, кам'яне або буре вугілля, тирсу, лігнін, вапно та ін. Після агломерації брили матеріалу подрібнюють і розділяють на фракції. Аглопорит складається, в основному, з пористої склоподібної маси, пронизаної кристалічними новоутвореннями кварцу, польового шпату, фаяліту, муліту, магнетиту, і анортиту. Одержують аглопорит у вигляді щебенів і піску. Аглопорит застосовують, в основному, як заповнювач для легких бетонів та в якості теплоізоляційної засипки.

**Перліт.** Кисле вулканічне водомістке скло. Утворюється внаслідок виносу з надр землі природного кислого силікатного магматичного розплаву, що містить воду (1-6%).

Аналогами перліту є обсидіани, витрофіри, пехштейни і інші вулканічні породи, що втрачають воду (1÷10%) при прожарюванні. Перліт складається, в основному, з  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з невеликими домішками  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  та ін. В результаті нагрівання (при температурі розм'якшення скла) вода, що перетворюється в пару, спучує перліт, збільшуючи його об'єм в 5÷7 разів при одержанні перлітових щебенів і в 10÷20 разів - при одержанні перлітового піску. Для виробництва спученого перліту вулканічні водомісткі стекла подрібнюють, сортують, а потім піддають випалу в шахтних (перлітовий пісок) або обертових (перлітові пісок і щебені) печах. Перлітовий пісок одержують також у печах киплячого шару.

Спучений перліт використовують як заповнювач бетонів (перлітобетон), для виготовлення стінових панелей і інших будівельних виробів, як складову частину теплоізоляційних, звукоізоляційних, для цементації нафтових і газових шпар, як фільтрувальний порошок, у якості високо- і низькотемпературної ізоляції і ін.

**Керамзит.** Пористий матеріал, який одержують швидким випалом легкоплавких глинистих порід.

Випал (спучування) керамзиту здійснюють в обертових печах, печах киплячого шару і печах інших конструкцій (середовище відновне, інтервал температур від 1150 до 1250°C). У процесі випалу вищі оксиди, що містяться в глині, і органічні речовини виділяють газоподібні продукти (кисень і оксид вуглецю), що спучують глину в момент досягнення нею піропластичного стану. Керамзитовий гравій використовують головним чином як заповнювач для легких бетонів, а також для тепло-и звукоізоляційних засипок.

**Вермікуліт** представляє собою гідрослюду, у міжпакетному просторі якої знаходяться обмінні катіони з оболонкою з молекул води.  $(\text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_3 [(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

При швидкому нагріванні мінерал спучується. Спучений вермікуліт - легкий слюдоподібний матеріал з високими тепло- і звукоізоляційними властивостями.

## 11 КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

### 11.1 Фізико-хімія і будова матеріалу

Композиційні матеріали представляють собою дисперсні системи, що складаються з **дисперсних фаз**, певним чином розподілених у **дисперсійному (матричному) середовищі**. Композиційні матеріали звичайно поєднують властивості різних складових систем, однак модифіковані умовами їхнього співіснування.

У таких матеріалах одна з фаз є матричною, у середовищі якої друга або ж сукупність інших фазових складових представлені дисперсними включеннями, певним чином внесеними в матричне середовище у вигляді часток, волокон, двомірних або ж просторових сіток, тканин, строго орієнтованих волокнистих або пластинчастих фаз.

Під композиційними матеріалами зазвичай розуміють матеріали конструкційного призначення. Склад і будова композиційних матеріалів, а також особливості технологій виготовлення відкривають можливості реалізації в них широкого спектра властивостей. Композиційні матеріали відрізняються тим, що вони, в основному представлені, стабільними або метастабільними фазами, що не зміщуються у всьому інтервалі робочих температур, а в оптимальному випадку - до температури плавлення або розкладання.

**Матричне або дисперсійне**, середовище є основою будь-якого композиційного матеріалу. Такою основою можуть бути неметалічні речовини типу кераміки, скла, бетону.

Для таких галузей техніки, як авіація, транспортне машинобудування, композиційні матеріали представляють собою об'єкт нових розробок, і їх впровадження в практику є предметом сьогодення і найближчого майбутнього. Як для армованих матеріалів волокнистої будови, так і для дисперсно- зміцнених композицій вирішальним фактором є сумісність матеріалу матриці і матеріалу дисперсного наповнювача.

Для звичайних армованих, як і дисперснозміцнених, матеріалів питання сумісності має суттєве значення. Сприятливі умови сумісності: високий адгезійний зв'язок між матрицею і дисперсною фазою і взаємна їхня фізико-хімічна інертність.

Ідучи по шляху створення композиційних матеріалів на основі керамічних матриць, можна створити керамічні вироби, позбавлені звичайно властивих їм недоліків: низької ударної в'язкості і низької термостійкості.

Як дисперсна фаза в керамічній матриці можуть бути використані нитковидні кристали муліту, сапфіра і інші дисперсні монокристалічні фази. Дисперсні фази, що вводяться певним чином у матрицю, перешкоджають поширенню зародкових тріщин крихкого зламу, чим і визначається природа їх специфічного і сприятливого впливу на ударну в'язкість і на стійкість проти теплового удару цих композиційних матеріалів. Такі матеріали незамінні в

тепло напружених елементах конструкцій агрегатів металургійної і машинобудівної промисловості

Композиційні матеріали є основою для виготовлення найважливіших конструкційних вузлів ядерно-енергетичних установок високих параметрів, так званих дисперсних ТВЕЛів, елементів протирадіаційного захисту і ін.

## 11.2 Кераміко-металеві матеріали – кермети

Кераміко-металеві матеріали (кермети) - це гетерофазні композиції, які одержують методом порошкової металургії, що складаються з металу або сплаву і однієї або декількох керамічних фаз і такі, що мають комплекс поліпшених властивостей, невластивих вихідним компонентам.

В якості металевої фази в керметах найчастіше застосовують метали групи заліза або тугоплавких металів - ванадій, хром, молібден, вольфрам, ніобій, тантал, а як керамічну фазу - оксиди, карбіди, бориди і нітриди тугоплавких металів.

Сумісність фаз у керметах визначає близькі значення коефіцієнтів термічного розширення. Термічна сумісність фаз вимагає, щоб вони не мали поліморфних перетворень.

Найважливішою вимогою до вибору складових фаз кермету, є можливість утворення міцного зв'язку на границі фаз. Зв'язок між фазами в керметі може здійснюватися за рахунок механічного зчеплення за допомогою адгезійних, електростатичних і магнітних сил, часткового розчинення однієї фази в іншій з утворенням твердих розчинів. Для одержання оптимальних механічних властивостей структура кермету повинна складатися з дрібних зерен кераміки, оточених тонкою плівкою єднального металу.

Для керметів на основі оксидів як металева фаза застосовують метали, спорідненість яких до кисню нижче, ніж у металу оксиду. Найчастіше використовують метали, що утворюють оксиди, ізоморфні основному окисному компоненту кермету, що мають близькі параметри кристалічної решітки і утворюють взаємні тверді розчини.

## 11.3 Склокерамічні матеріали

Спечені кристалічні матеріали, що складаються зі склоподібної і кристалічної фаз. Одержують спіканням суміші тонкоподрібненого скляного порошку і неорганічних кристалічних сполук при температурі, що перевищує температуру розм'якшення компонентів. Скляний порошок готують звичайно із стекол, що кристалізуються, боро-, алюмо- або фосфатсилікатних з добавками оксидів лужноземельних металів у системах:  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ;  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  або  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , які виділяють у процесі термообробки (температура  $840\div 1400^\circ\text{C}$ ) кристобаліт, анортит, кордієрит, форстерит, шпінель, рутил, бетасподумен і ін. фази.

Як кристалічні сполуки використовують вогнетривкі оксиди магнію, алюмінію, цирконію і літію, а також силікати магнію і літію або алюмінат літію. При спіканні порошків скла і кристалічної речовини утворюються нові сполуки, що приводить до зміни складу склоподібної фази, а також фізико-хімічних властивостей спечених мас.

## 12 АРМОВАНІ МАТЕРІАЛИ

Матеріали, посилені (армовані) іншими, звичайно більш міцними, матеріалами або виробами з них. Першим армованим матеріалом був залізобетон. Армування матеріалів збільшує їх міцність, жароміцність, ударну в'язкість, тріщиностійкість, довговічність. Армування дозволяє керовано змінювати коефіцієнт термічного розширення, теплопровідність, теплоємність, зносостійкість, магнітні і інші властивості.

Найбільше широко (окрім залізобетону) застосовують армовані матеріали на основі керамічних матеріалів і скла. В якості армуючих матеріалів використовують безперервні і переривчасті металеві і неметалічні волокна, нитковидні кристали, а також сітки різного плетіння на основі волокон.

Неметалічні - на основі, наприклад, муліту  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  або оксидів:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Металічні - волокна з вольфраму, молібдену, сталі.

При виготовленні керамічних армованих матеріалів застосовують гаряче пресування, пресування з наступним спіканням і шлікерне литво.

Керамічні армовані матеріали застосовують у якості вогнетривких облицювальних і конструкційних матеріалів, які експлуатуються у жорстких температурних умовах.

**Склобетон.** Бетон, армований скло- або склопластиковими волокнами. В якості армуючих матеріалів використовуються трости і джгути, сплетені з тонких скляних ниток, сітки з скляного волокна, склопластикова арматура, виготовлена з безлужного скловолокна діаметром  $10 \div 20$  мкм із міцністю на розтягання 2000 МПа.

**Армоване скло.** Листове скло, посилене (армоване) дротяною сіткою. Воно менш міцне, ніж звичайне скло, однак при руйнуванні від механічного або теплового впливу сітка втримує уламки. Виробляється безперервною прокаткою розплавленої скломаси між вальцями із запресовуванням дротяної сітки, що змотується з барабана. Армоване скло (рис. б) випускають у вигляді листів товщиною  $5,5 \div 7$  мм. Застосовується для зашклення віконних і дверних отворів, внутрішніх перегородок, ліхтарів верхнього світла, прорізів протипожежних стін, обробки вестибюлів і сходових кліток, а також як покрівельний матеріал.

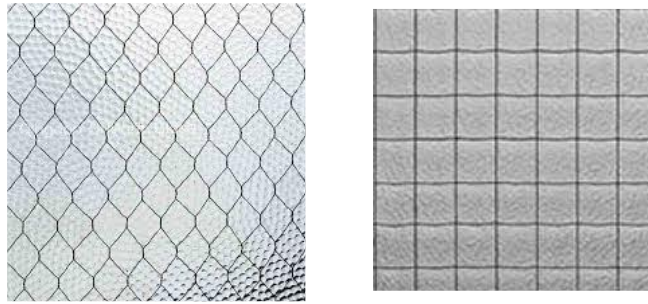


Рис.6. Армоване скло

**Азбестоцементні матеріали.** Будівельні матеріали, що складаються із затверділого портландцементного каменю, армованого волокнами азбесту. Азбестоцементні матеріали відрізняються довговічністю, лугостійкістю, морозостійкістю, малою водонепроникністю, зниженими електропровідністю і теплопровідністю.

### 13 СОРБЕНТИ

Сорбенти - це речовини, що поглинають рідкі або газоподібні субстанції. Сорбція - процес поглинання цих речовин. Розрізняють абсорбенти і адсорбенти і, відповідно, - абсорбцію і адсорбцію. Абсорбція це поглинання речовини (абсорбата) всім об'ємом рідких або (рідше) твердих тіл (абсорбентів). Адсорбція – це поглинання речовини (адсорбату) з газоподібного або рідкого середовища поверхнею твердих тіл (адсорбентів).

До найважливіших технічних адсорбентів відносяться дрібнозернисті (високодисперсні) і пористі тверді тіла, питома поверхня яких досягає багатьох сотень квадратних метрів на 1 грам, - алюмогелі, аеросили, силікагелі, цеоліти.

При адсорбції на поверхні часточок або пор утворюються шари адсорбату товщиною в одну (мономолекулярна адсорбція), дві або кілька (полімолекулярні адсорбції) молекул. Розрізняють адсорбцію фізичну і хімічну (хемосорбція).

Фізична адсорбція обумовлена Ван-дер-ваальсовими або електростатичними силами притягання часточок адсорбату до часточок поверхневого шару адсорбенту, залежить від природи адсорбату і адсорбенту.

Під час фізичної адсорбції газу або парів відбувається і зворотний процес - виділення адсорбованих часток поверхнею адсорбенту, тобто десорбція. Через якийсь час величини швидкостей цих процесів стають однаковими, тобто в системі адсорбат-адсорбент настає динамічна рівновага.

Процес адсорбції використовують для розділення газових і рідких сумішей (методом хроматографії), при модифікуванні поверхні матеріалів, фарбуванні тканин, флотації, для добування деяких металів з розведених розчинів, стабілізації електричних властивостей напівпровідникових приладів і ін.

**Алюмогель.** Це активний оксид алюмінію, гель із нейтральними властивостями. Алюмогель одержують зневоднюванням драглеподібного гідроокису алюмінію, внаслідок чого в матеріалі виникає розвинена система пор. Питома поверхня алюмогелю -  $250 \div 270 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Алюмогель - один із широко застосовується в якості технічних адсорбентів. Його використовують для глибокого осушення газів, очищення води, освітління розчинів (цукрове виробництво), очищення масел, гасу, бензину, попутного і природного газів (нафтопереробна промисловість), хроматографічного розділення сумішей, уловлювання парів спиртів, ефіру, ацетону, бензолу, поглинання шкідливих домішок. Алюмогель - гарний носій каталізаторів (головним чином платини і нікелю), значно підвищує їх активність.

**Аеросил** - це високодисперсний синтетичний оксид кремнію. Випускають аеросил трьох марок, що відрізняються питомою поверхнею. Питома поверхня аеросилу до  $380 \text{ м}^2/\text{г}$ . Щільність  $2,36 \text{ г}/\text{см}^3$ . Аеросил одержують у ущільненому і неущільненому виді. Неущільнений аеросил - пухкий порошок. Насипна маса неущільненого аеросилу -  $40 \div 60 \text{ г}/\text{дм}^3$ , ущільненого -  $110 \div 140 \text{ г}/\text{дм}^3$ . Аеросил одержують гідролізом парів  $\text{SiCl}_4$  в полум'ї водню (при температурі  $1100 \div 1400^\circ\text{C}$ ). Аеросил використовується як наповнювач гум, пластмас, у якості загущувача мастильних матеріалів, клеїв, фарб, як адсорбент у хроматографії і т.д.

**Силікагель.** Силікагель це зневоднений і прожарений активний гель оксиду кремнію. Характеризується високорозвиненою капілярною структурою, оскільки його кістяк складається із дрібних ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) часток сферичної форми. Питома поверхня  $350 \div 450 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Силікагель — гідрофільний сорбент. Одержують його додаванням до розчину  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  розчину соляної або сірчаної кислоти, а також гідролізом  $\text{SiF}_4$  і  $\text{SiCl}_4$ . Після цього гель, що утворився, відмивають водою від солі і надлишку кислоти, сушать і прожарюють. Інший спосіб - готовий колоїдний розчин кремнієвої кислоти пропускають краплями через гаряче масло. Золь коагулює, утворюючи кульки силікагелю, які промивають, сушать і прожарюють.

Силікагель застосовують, головним чином, для поглинання парів води. Регенерують силікагель тривалим нагріванням при температурі  $150^\circ\text{C}$ , у процесі якого вміст води знижується до 5%, а сорбційна здатність відновлюється. Силікагель використовують також для вловлювання цінних розчинників (спиртів, ефірів), для знебарвлення і очищення жирів, масел, бензину і гасу, як ефективний носій каталізаторів, для поглинання парів отруйних і інших речовин.

**Модифікований спучений перліт.** Для ліквідації розливів нафти і нафтової плівки на акваторії морів, рік, озер синтезований сорбент, на основі спученого перліту, хімічно модифікованого кремнійорганічними речовинами за спеціальною технологією. До і після поглинання нафти сорбент плаває на поверхні води. Його зручно збирати традиційними сміттєзбиральними судами.

Сутність технології виробництва сорбенту полягає в тому, що спучений перліт обробляється кремнійорганічними речовинами, які попередньо розчиняються в якому-небудь розчиннику. При наступній термообробці видаляється розчинник, а кремнійорганічні речовини хімічно закріплюються на поверхні пор перліту. Після чого матеріал набуває якостей нафтопоглинаючого сорбенту.

Властивості сорбенту. Нафтопоглинальна ємність – 700÷900 мас. %, насипна щільність – 40÷100 кг/м<sup>3</sup>, пористість (сумарна) – 92÷98 об.%, пористість (відкрита) – 74÷88 об. %.

При очищенні акваторій сорбент наноситься на забруднення за допомогою спеціальної гідрогармати. Після поглинання нафти сорбент плаває на акваторії у вигляді твердої грудкоподібної маси, що легко вбирається традиційними сміттєзбиральними або підручними засобами. За допомогою перлітового сорбенту можна очищати нафтовміщуючі стічні води підприємств.

Відпрацьований сорбент можна регенерувати. Ємність сорбенту відновлюється на 80-85 %. Можливе використання відпрацьованого сорбенту (із залишковою нафтою) у якості 10÷15 % пластифікуючої добавки в асфальтобетон дорожніх покриттів, у бітумперлітові теплоізоляційні вироби, а також і як тверде паливо у вигляді брикетів.

## 14 МОЛЕКУЛЯРНІ СИТА

Це пористі матеріали, у яких розміри пор співрозмірні з розмірами молекул. Вони здатні фільтрувати і поглинати лише ті речовини, діаметри молекул яких менше або дорівнюють діаметрам їх пор.

Найпоширенішими матеріалами такого типу є природні і синтетичні цеоліти - мінерали, що представляють собою пористі кристали алюмосилікатів, до складу яких входять також здатні до іонного обміну катіони лужних і лужноземельних елементів, що компенсують надлишкові негативні заряди каркаса решітки.

Такі цеоліти мають кристалічну решітку зі сферичними порожнинами (діаметр ~ 20Å), з'єднаними між собою вузькими отворами, так званими вікнами. Діаметр вікон для різних іонообмінних форм цеолітів дорівнює 3÷9Å і залежить від розміру іонообмінного катіона в алюмосилікатному каркасі.

Цеоліти характеризуються великим відносним об'ємом, займаним міжрешітковими порожнинами (до 55% загального об'єму цеоліту). Кожний цеоліт того або іншого типу адсорбує тільки певні речовини, діаметри молекул яких менше або дорівнюють діаметру вікон.

Цеоліти термостійкі до температури 800÷900°C. Розділову здатність цеоліту поліпшують заміною обмінного катіона одного розміру на катіон іншого розміру або попередньою адсорбцією на цеоліті невеликої кількості полярних молекул, що змінюють розміри вікон.

Цеоліти застосовують для глибокого осушення і тонкого очищення газів і рідин, розділу сумішей, одержання мономерів високої чистоти. Крім того, їх

використовують для одержання високоякісних бензинів, осушення холодильних сумішей (фреонів), у якості геттерів (для створення високого вакууму), каталізаторів і носіїв каталізаторів.

### 14.1 Природні молекулярні сита – цеоліти

Це водовміщуючі каркасні алюмосилікати лужних і лужноземельних елементів. Містять так звану цеолітну воду, що може легко видалятися з мінералу і вертатися в нього, не порушуючи структури. Хімічний склад цеолітів непостійний. У широко розповсюджених цеолітах вміст  $\text{SiO}_2$  становить – 47÷59%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 16÷26%,  $\text{CaO}$  – 0÷11%,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0÷11%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0÷3%,  $\text{BaO}$  – 0÷11%,  $\text{H}_2\text{O}$  – 14÷22%.

У цеолітах можливий ізоморфізм типу  $\text{Na}^+\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}$  і  $\text{K}^+\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}\text{Al}^{3+}$ , більш обмежено —  $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Na}^+$  і  $\text{Ba}^{2+} \leftrightarrow 2\text{K}^+$ .

Дегідратовані цеоліти здатні адсорбувати полярні молекули води, аміаку, сірководню, вуглекислого газу і ін.

Природні молекулярні сита (цеоліти) характеризується особливими властивостями і певним розміром іонів і молекул, які можуть проникати через «сито».

Щільність 2,1÷2,5 г/см<sup>3</sup>. Твердість 3,5÷5,5. Чисті цеоліти безбарвні, природні можуть бути забарвлені тонкорозсіяними мінеральними включеннями. Блиск скляний, іноді перламутровий.

Цеоліти широко поширені в природі; утворюються в результаті проходження різних геохімічних процесів. Генетично вони пов'язані з магматичними, метаморфічними, осадовими і вулканогенно-осадовими породами.

### 14.2 Штучні молекулярні сита - синтетичні цеоліти

Синтез цеолітів ведуть найчастіше виходячи з водної суспензії кремeneвої кислоти з деякою кількістю лугів і розчину алюмінату натрію. Ця суміш утворює алюмосилікатний гель, який у присутності води піддають гідротермальній обробці в автоклаві до кристалізації цеоліту. Час і температури гідротермальної кристалізації для кожного типу цеоліту різні і змінюються в великих межах - від декількох годин до тижнів і від 60 до 450°C. Готовий цеолітовий порошок перетворюють у гранули. Продукт промивають водою при 100°C, а потім висушують.

Можливий синтез цеолітів і безавтоклавним методом гідротермального синтезу при температурах, що не перевищують 100÷110°C

Питома поверхня молекулярних сит лежить у межах 750÷1000 м<sup>2</sup>/г.

### 14.3 Штучні молекулярні сита - пористі стекла

Пористі стекла утворюються в результаті повного або майже повного переходу зі скла в розчин окремих його компонентів при обробці скла розчинами кислот.

Відомо, що певна група стекол системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при термічній обробці розділяється на дві фази (явище ліквідації): легкоплавку, що складається в основному з  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{B}_2\text{O}_3$ , і тугоплавку - з  $\text{SiO}_2$ . При кислотній обробці таких стекол легкоплавкий компонент видаляється, а той що залишився являє собою скло, пронизане дрібними порами.

Типовий приклад вихідного скла, що дає пористе скло – натрієвоборо-силікатне скло складу  $0,07\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,23\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,7\text{SiO}_2$ .

Пористі стекла можуть бути отримані лише із силікатних стекол з досить великим вмістом  $\text{SiO}_2$ , що забезпечує можливість вілугування без руйнування існуючої в склі просторової сітки зв'язків Si-O-Si.

Існує чітко виражена залежність параметрів структури пористих стекол від складу вихідних стекол і від умов їхньої термічної обробки.

Макропористі стекла виявилися ефективними в процесах розділу і очищення сумішей полімерів і біополімерів і застосовуються для цих цілей. Вони можуть знайти застосування в біохімічному синтезі як носії фіксованих ферментів і в газорідній хроматографії.

## 15. ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ

Волокнисті матеріали — матеріали, що складаються (повністю або частково) з *волокон*.

### 15.1. Природні волокнисті матеріали

**Азбест.** Тонковолокнисті мінерали класу *силікатів*, групи *серпентину* і *амфіболів*. Найбільше значення мають серпентинові азбести (95% усього азбесту, який використовується), менше - амфіболів. Різновиди серпентинових: хризотил-азбест і пікроліт.

Хризотил-азбест  $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$  — мінерал групи серпентину, водний силікат магнію. Структура шарувато-трубчаста (подібна до структури *каолініту*). Сингонія моноклінна. Характерні поплутано-волокнисті і паралельно-волокнисті агрегати. *Щільність* 2,50—2,65 г/см<sup>3</sup>. *Твердість* 2,0÷3,0. Волокна гнучкі, відрізняються високою міцністю па розрив, значною вогнестійкістю ( $t_{пл}$  близько 1500°C), високою сорбційною здатністю і здатністю до набухання, поганою тепло- і електропровідністю, стійкістю до лугів. При нагріванні хризотил-азбест втрачає гідроксили і переходить у *форстерит*. Хризотил-азбест застосовують у текстильній, цементній, паперовій, радіотехнічній промисловості, у виробництві електроізоляційних матеріалів, дорожніх покриттів.

**Азбестовий папір** - папір, що складається переважно з *азбестового волокна*. В'яжучі компоненти - крохмальний клей або розчинне скло (1÷3%), крім того, синтетичний латекс, целюлоза. Іноді азбестовий папір зміцнюють бавовняним волокном. Залежно від призначення розрізняють електро-, тепло- і гідроізоляційний папір.

Електроізоляційний азбестовий папір виготовляють із волокон хризотилового азбесту з додаванням зв'язуючої речовини. Застосовують в електричних печах, побутових приладах та ін. Папір, просочений лаком, використовують для ізоляції витків електричних котушок, у виробництві шаруватих пластиків. Коефіцієнт теплопровідності 0,15 Вт/м·К. Застосовується для ізоляції гарячих поверхонь із температурою до 500°C.

**Азбестова тканина** — тканина, що складається цілком або переважно з *азбестових волокон*. Для поліпшення теплоізоляційних властивостей, показників міцності і деяких інших властивостей тканини до азбестового волокна додають *скляне волокно*, металеві нитки, лавсан і ін. Максимально припустима температура експлуатації 400—500°C. Коефіцієнт теплопровідності 0,13 Вт/м·К.

## 15.2 Мінеральне волокно

Базальтоне волокно - волокно, що складається з базальтових ниток.

Основні компоненти —  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{Na}_2\text{O}$ . Базальтоне волокно відрізняється високою *міцністю*, хімічною стійкістю, *зносоустійкістю*. Одержують волокно роздуванням струменя базальтового розплаву стисненим повітрям або парою. Базальтоне волокно використовується переважно як фільтрувальний і ізоляційний матеріал.

За допомогою базальтового волокна здійснюють ізоляцію в парових і газових турбінах з температурою теплоносія  $700\div 750^\circ\text{C}$ . Крім того, базальтоне волокно знаходить застосування як *звукоізоляційний матеріал*.

Використовують його також для виготовлення паперу і картону, що відрізняються підвищеними вбираючими, фільтруючими і теплоізоляційними властивостями.

Базальтові джгутові тканини по своїй структурі - аналоги стандартної тканини зі скляного джгута. Як *наповнювачі* вони забезпечують досить високі фізико-механічні властивості склопластиків.

## 15.3 Скляне волокно

Існують два основних види скляного волокна.

1) Текстильне, тобто воно надалі переробляється в пряжу і тканини. Це волокно може бути безперервним (довжиною 20 км і більше) і штапельним (довжиною від 5 до 50 см).

2) Теплоізоляційне, що представляє собою скляну повсть і скляну вату. Воно може бути також безперервним і штапельним.

Діаметр волокна коливається від 3 до 30 *мкм* (для ультратонкого - до 1 *мкм*).

З точки зору методу одержання волокна можна проводити класифікацію по двох напрямках:

1. За способом одержання порції розплавленого скла (краплі, струменя), з якої відбувається витягування скловолокна. Відповідно розрізняють способи:

- штабиковий;
- фільтрний.

При штабиковому способі ця крапля утворюється на торці заздалегідь виготовленого скляного стрижня (штабика) за рахунок його інтенсивного нагрівання, наприклад гострим полум'ям. При фільтрному способі первинна порція скломаси у вигляді краплі або струменя утворюється за рахунок витікання розплаву скла через перфороване дно посудини. Калібровані отвори називаються фільтрами.

2. За способом надання необхідного прискорення мікропорції розплаву, при якому крапля перетвориться у волокно або струмінь, що розчленується на безліч волокон. Відповідно розрізняють способи:

- витягування волокна за допомогою обертових барабанів, бобін (механічний спосіб);
- відцентровий поділ струменя в дрібні струмки, що перетворюються в скляні волокна (відцентровий спосіб);
- одержання волокна зі струменя скломаси під дією пару, повітря або гарячого газу, що виходить із сопла з великою швидкістю (дуттьовий спосіб).

Механічний спосіб застосовується як для штабикового, так і для фільтрального способу. Відцентровий і дуттьовий - тільки для фільтрального.

### Штабиковий спосіб

Цим способом виготовляється склополотно зі скловолокна, текстильна скло-пряжа, а також оптичне скловолокно (рис. 7)

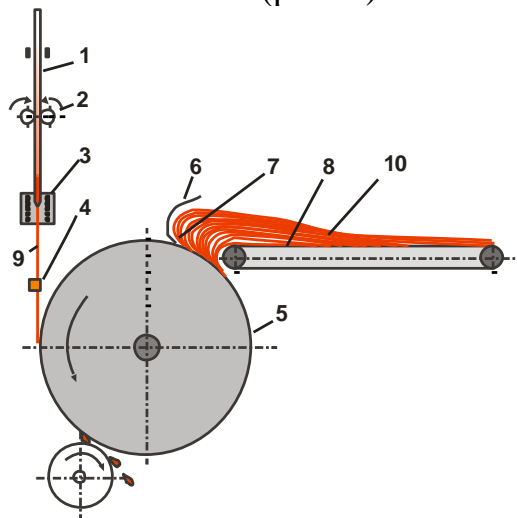


Рис. 7.. Схема установки для виробництва скловолокна способом витягування зі штабиків:

1 — скляний штабик; 2 — пристрій подачі штабика; 3 - електричний нагрівач; 4 подушка змащування; 5 - волочильний барабан; 6 - напрямний лист; 7 - кромка ножа; 8 -9—скляна нитка; 10 -скляні волокна

Принцип роботи: кінець скляного штабика нагрівається полум'ям пальника до розм'якшення з подальшим утворенням розплавленої краплі. Ця крапля падає і тягне за собою скляну нитку, що прилипає до обертового барабана. На барабан фактично намотується безперервна нитка. Для промислового виробництва встановлюються в ряд на однаковій відстані більше сотні скляних штабиків з однаковим діаметром. Діаметр штабиків становить від 3 до 4 мм. Всі штабики затиснуті в пристрій, що їх подає вертикальна вниз до зони обігріву, де штабики розм'якшуються за допомогою газових пальників або електрообігрівання. У результаті виникнення краплі на кожному штабику утворюється скляна нитка. Всі скляні нитки пропускаються по подушці, що їх замаслює, після чого вони захоплюються волочильним барабаном діаметром порядку 1 м, який обертається зі швидкістю 800 об/хв. Для забезпечення

вільного відділення нитки від краплі у випадку обриву нитки і полегшення запуску під волочильним барабаном встановлений другий барабан, що швидко обертається.

Цим досягається те, що із самої установки завжди знімається рівномірний шар полотна. Волокна прилягають до волочильного барабана приблизно на  $240^\circ$  його окружності. Потім вони відокремлюються від барабана за допомогою кромки ножа напрямного пристосування і потрапляють на транспортер за допомогою потоку повітря, що їх обгинає. Це створює можливість автоматичного рівномірного укладання волокон на транспортер. Ширина шару становить порядку 1100 мм при товщині полотна зі скловолокна від 0,3 до 2 мм. Товщина шару залежить від установленної швидкості руху транспортера. Максимальний діаметр волокон становить 12 мкм при їхній середній довжині 1500 мм. Він залежить від діаметра скляних штабиків, температури плавлення і швидкості витягування.

Для виготовлення скловолокна для світловодів штабиковий метод має першорядне значення. Штабик самостійно або коаксіальна система: штабик-трубка нагрівається в індукційній кільцевій печі. Розплав, що утворюється на торці, витягається у волокно (рис. 8).

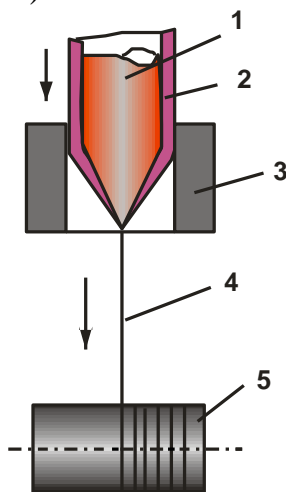


Рис. 8. Метод одержання оптичного скловолокна із системи: штабик-трубка

1 – штабик; 2 – трубка; 3 – кільцевий нагрівальний пристрій;  
4 – оптичне волокно; 5 – барабан

Діаметр волокна залежить від швидкості подачі штабика або системи штабик-трубка, температури на кінці штабика і швидкості витягування. Для волокна діаметром 50- 150 мкм швидкість витягування доходить до 25 м/с.

### Фільєрний спосіб

**Метод витягування.** Найпоширенішим методом для виробництва безперервного скловолокна є метод фільєрного витягування, при якому розплав витікає через отвори, розташовані в днищі платинової ванни, і з високою

швидкістю намотування (до 60 м/сек) витягається в скловолокно діаметром  $5\div 6$  мкм (рис. 9).

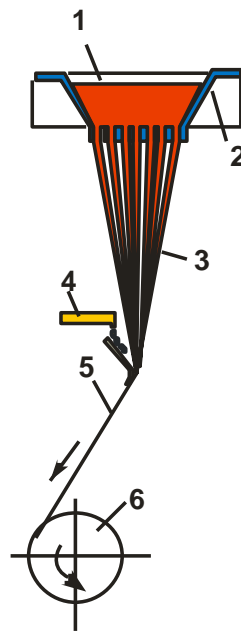


Рис. 9. Виготовлення безперервного скловолокна методом філь'єрного витягування скла

1 - скломаса; 2 - платиновий тигель; 3 - скловолокно; 4 - подача замаслювача; 5 - пучок скловолокна; 6 - барабан

Платинові ванни нагріваються проходженням електричного струму. Платинова ванна з 400 фільєрами має ємність до 2 кг скла. Як матеріал для "ніпеля" фільєри виправдав себе сплав золота-родію-платини, що слабо змочується склом.

Перед намотуванням скловолокно обробляється замаслювачем. Він, з одного боку, служить у якості механічного захисного засобу, щоб зберегти поверхню скла в результаті тертя волокон, а з іншого боку, як засіб кращого ковзання при прядінні або як засіб зчеплення при подальшому виготовленні пластмас, зміцнених скловолокном.

За способом, аналогічним фільєрному витягуванню можна також одержувати і оптичне волокно. Різновидом цього способу є «двотигельний» фільєрний метод одержання оптичного волокна (рис.10)

За цим методом нагрівають два різних за складом розплави скла (склоосердя з більш високим показником заломлення) у двох окремих коаксіальних тиглях. Із загальної філь'єри витягається східчасте волокно. Діаметр волокна визначається температурою філь'єри, тобто залежить від в'язкості обох розплавів скла, швидкості витягування і у деяких випадках від тиску над поверхнею розплаву.

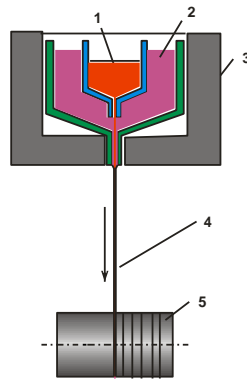


Рис. 10. Двотигельний метод одержання оптичного скловолокна  
 1 – скло для осердя; 2 – скло для оболонки; 3 – піч; 4 – оптичне скловолокно; 5 - барабан

### Дугтьові методи

Спосіб видування призначений для виробництва штапельного волокна. Розплав скла витікає із платинової фільери і потім за допомогою струменя повітря або пари роздувається з високою швидкістю.

Безпосередньо після поділу штапельне волокно оббризкується зв'язувальною речовиною, укладається на транспортер, що завантажує волокно в сушильну піч, у якій зв'язувальна речовина затвердіває, і в такий спосіб ущільнює завантажену кількість волокна. Завантажена партія волокна після виходу з печі ріжеться на мати певних форматів. Отримані після розрізування смуги і полотна використовуються як тепло- і звукозахисні матеріали.

### Дугтьовий спосіб виготовлення непряндильного скловолокна

Цей спосіб характеризується високою продуктивністю при виготовленні великої кількості довгих тонких волокон. Переважна частина склошерсті, полотнищ, повсті і плит зі скловолокна для тепло-, і звукоізоляції виготовляється даним способом.

За допомогою завантажника шихта подається в скловарну піч, де вона вариться при температурі від 1400 до 1500°C (рис.11).

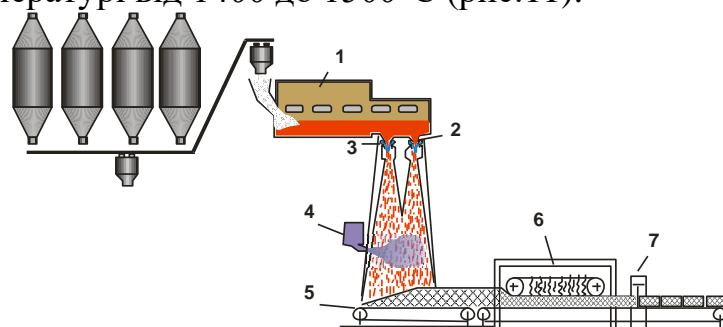


Рис. 11. Виготовлення непряндильного штапельного волокна дугтьовим способом

1 – скловарна піч; 2 – фільєрний живильник; 3 – паро-повітродувка;  
 4 - розпилювач зв'язки; 5 – транспортер; 6 – сушильна камера; 7 – відрізний пристрій

Освітлена скломаса надходить у виробкову частину, у встановлений фільтрний живильник. Із отворів фільтр витікають тонкі струмені скломаси, які розділяються на волокна паровою повітродувкою. Пар високого тиску виходить зі швидкістю звуку через невеликі щілини. У щілинах струмені пари направляються під гострим кутом, майже паралельно до струменів скломаси, що виходять із фільтр. Струменя пари розчленовують окремі струмені скломаси, що виходять із сопел, і витягають за рахунок наданого прискорення в'язку скломасу в тонкі нитки певної довжини. Діаметр волокон коливається залежно від призначення між 3 і 30 мкм.

Скляні волокна падають в шахту. Під дією розрідження від вентилятора, що відсмоктує з шахти пар і повітря, волокна рівномірно лягають на транспортер, що виносить повстеподібний шар з шахти. У шахті волокна під впливом пари і повітря дуже швидко охолоджуються; одночасно за допомогою парових розпилювачів оббризкується зв'язуючою речовиною. Застосовуються штучні смоли, наприклад фенольна смола. З резервуара окроплений або просочений фенольною смолою шар волокон направляється в сушильну піч, де він ущільнюється, а єднальна речовина затвердіває. Потім на отриманому матеріалі обрізають краї, після чого його розрізають на формати і упаковують.

#### **Дуттьовий фільтрний спосіб виготовлення прядильного скловолокна**

За допомогою дуттьового способу можна одержати прядильне штапельне волокно (рис.12), якщо забезпечити надалі паралельне надходження волокон на прийомний барабан.

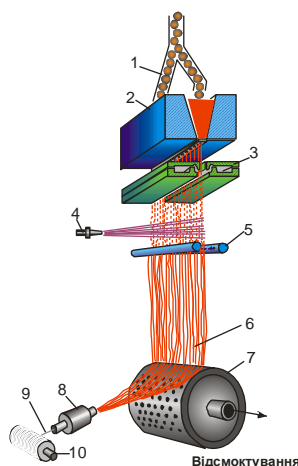


Рис.12. Схема установки видування із соплом для виготовлення скломаси, придатної до прядіння:

1 — скляні кульки; 2 — сопло; 3 — паровоздуходувка; 4 — розпилювач замаслюючої речовини; 5 - кільцевий пальник; 6 -тканина з волокон; 7 - уловлювальний барабан; 8 - ровничний (сукальний) мотор; - 9 - ровниця; 10 - катушка

Цей спосіб, який застосовують для виготовлення штапельних волокон, аналогічний розглянутому вище, але в цьому випадку переробляється більш в'язка скломаса і використовується більш низький тиск пари. Це дає

можливість витягати зі струменів скломаси довгі волокна приблизно однакового діаметра.

У сопло зі сплаву платини з родієм, що має електричний обігрів, проходить скломаса, отримана плавленням рівномірно подаваних скляних кульок. Через дно сопла з філь'ерами витікають тонкі струмені скломаси, які витягаються пароповітряним струменем у волокна за допомогою паровоздуходувки. Розрахункова швидкість витягування становить до 250 м/сек при довжині волокон від 50 до 350 мм. Після цього волокна обприскуються речовиною, що їх промаслює.

Потім волокна просушуються і налипають на обертовому перфорованому уловлювальному барабані за допомогою створення відсмоктування повітря на сегменті цього барабана. Залишаючи цю уловлювальну зону, волокна тонким шаром відтягаються з барабана і спрямовані паралельно стягаються в рівницю.

Волокна, що надходять, зашпаровуються за допомогою рівничного електромотора (з порожньою віссю) у рівницю. Рівниця намотується на катушку з перетинанням шарів волокон. Потім вона проходить подальшу обробку, використовувану у звичайному текстильному виробництві.

#### **Відцентровий спосіб**

Для утворення волокон використовується відцентрова сила швидкообертового диска. Склومаса тонким струменем падає через очко у дні печі на центр диска, що обертається в горизонтальній площині зі швидкістю 3000- 4000 об/хв і обігрівається відпрацьованими газами ванної печі (рис. 13). Склومаса розподіляється рівномірно тонким шаром на поверхні диска і відкидається відцентровою силою із краю дрібними краплями. Кожна крапля витягається в нитку.

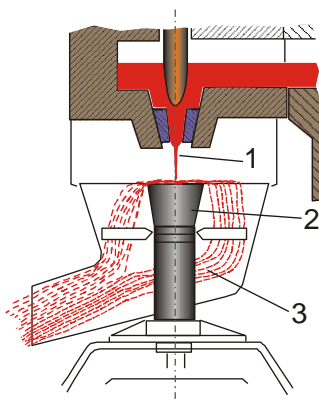


Рис.13 Схема установки з горизонтальним відцентровим диском:  
1 - струмінь скломаси; 2 - диск; 3 - пучок скловолокон

Нитки опускаються у вигляді гнучкого пучка концентрично осі диска центрифуги. Гнучкий пучок розрізається за допомогою відрізного пристрою на пучки заданих розмірів і потоком повітря направляється на уловлювальний пристрій.

Подальша обробка і переробка волокна на рулони, повсть (мати) або пластини аналогічна способу видування соплом.

### Відцентрово-дугттьовий спосіб

Найефективнішим методом для виробництва тонкого штапельного волокна з діаметром  $<10$  мкм) є метода, що поряд з відцентровою силою додатково використовує розтягання волокон у потоці газового пальника (рис. 14).

Насадка розташована навколо ротора центрифуги і установлена перпендикулярно до волокон, що викидаються струменем газу. Останні повертаються на  $90^\circ$  і витягаються одночасно в дуже довгі, тонкі волокна. Волокна спадають у вигляді гнучкого пучка в напрямку осі відцентрового пристрою, обприскуються зв'язуючими речовинами і збираються на транспортер для відправлення на подальшу переробку

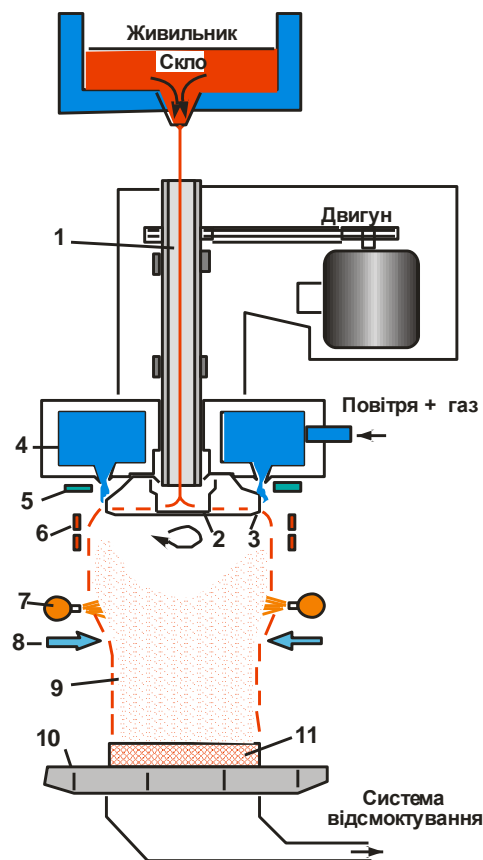


Рис. 14. Виготовлення штапельного волокна відцентрово-дугттьовим методом

1 - порожнистий вал; 2 - розподільний кошик; 3 - склорозбризкуючі кільця; 4 - високошвидкісні пальники; 5 - плівкоутворююче повітряне кільце; 6 - індукційне нагрівання; 7 - кільця, що розприскують зв'язуючі і мастила; 8 - пневматичні сопла; 9 - пучок волокна; 10 - прийомний транспортер; 11 - волокнистий килим

Скломаса, що витікає із сопла безперервним тонким струмком, через порожнину порожнього вала потрапляє у розподільний кошик. Він обертається зі швидкістю 3000 об/хв. Під дією відцентрової сили скломаса подається від розподільника у вигляді тонкої плівки на внутрішню поверхню сорочки ротора

центрифуги. У сорочці ротора центрифуги є отвори, через які скломаса викидається у вигляді волокон. Відразу після виходу з ротора центрифуги відносно товсті волокна піддаються дії, струменя газу, що їх розтягує і що виходить із великою швидкістю і високою температурою з насадки кільцеподібної камери згоряння. Вони витягаються в тонке волокно (0,5÷10 мкм). За допомогою повітря волокна охолоджуються, що сприяє їхньому відхиленню долілиць.

#### **15.4 Фізико-хімічні властивості скловолокна і матеріалів на їх основі**

Скляні волокна за своєю структурою відрізняються від всіх волокон мінерального походження. Вони мають гладку поверхню і строго циліндричну форму на всій своїй довжині. У порівнянні з іншими волокнами скляне волокно має найменший діаметр.

Скляне волокно і вироби з нього мають високі механічні і термічні властивості, хімічну стійкість, є хорошими діелектриками і теплоізоляційними матеріалами. Властивості скляних волокон в значній мірі залежать від хімічного складу скла.

Склади стекол. Безперервні і штапельні скляні волокна мають склади, що відрізняються за своїми виробітковими властивостями (в'язкості і кристалізації). Скло для тонкого безперервного скляного волокна, одержуваного філь'єрним способом, повинно мати верхню межу кристалізації менше 1200÷1250°C. В іншому випадку вироблення волокна ускладнюється через кристалізацію скла в філь'єрі, що підвищує обривність скляній нитки в процесі її витягування. В'язкість скла для цього виду волокна повинна відповідати інтервалу  $10^{1,5} \div 10^{2,6}$  Па·с.

Скло для теплоізоляційного скловолокна, яке одержують дутьовим способом, повинно мати в'язкість 4÷5 Па·с при температурі 1350÷1400°C. Верхня межа кристалізації цього типу скла може бути вище 1260°C, так як штапельне скловолокно виробляють дутьовим способом при температурах 1400 °C і вище. Для формування волокна відцентровим способом можуть бути використані ще менш в'язкі стекла (типу мінераловатних). Для волокна, яке одержують штабиковим способом, можна використовувати стекла найрізноманітніших хімічних складів.

Для виготовлення текстильного штапельного волокна можна застосовувати, як безлужне алюмоборосилікатне скло, так і натрій-кальцій-силікатне скло.

Залежно від призначення виробів зі скляного волокна до складу скла вводять оксиди бору, алюмінію, цинку, барію, титану та ін., які надають йому підвищені електроізоляційні властивості, механічну міцність і хімічну стійкість.

Вибір складу скла для виготовлення скловолокна залежить не тільки від умов його формування, а і від його властивостей і призначення. У зв'язку з великою розвинутою поверхнею матеріалів зі скляного волокна їх властивості

дещо відрізняються від властивостей «масивного» скла того ж хімічного складу, тому склади стекол, відомі в скляній техніці, не завжди є придатними для отримання волокна.

Механічні властивості. У порівнянні з масивним склом тонкі скляні волокна мають високу механічну міцність в зв'язку зі зменшенням величини і кількості небезпечних поверхневих дефектів при їх витягуванні. Найбільше значення міцності має волокно, витягнуте з розплавленого скла при високій температурі і охолоджене з великою швидкістю. При такому методі в волокні фіксується структура рідкого розплаву і в меншій мірі створюються сприятливі умови для утворення поверхневих дефектів при їх витягуванні. Механічні властивості скляних волокон залежать від хімічного складу скла, його однорідності, навколишнього середовища і температури. Міцність скляного волокна залежить від його діаметра (рис. 15). Найбільшу міцність мають волокна з кварцового і безлужного алюмоборосилікатного скла, одержуваного філ'єрним способом. Підвищений вміст лугів в складі скла різко знижує міцність скляних волокон.

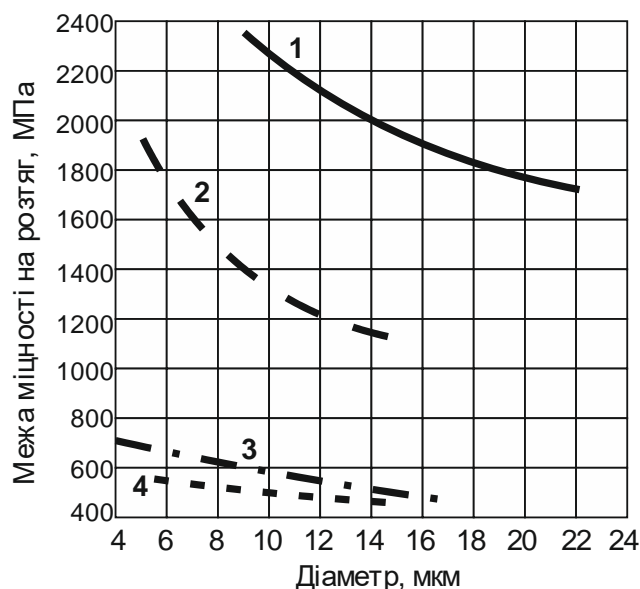


Рис.15. Залежність міцності скляних волокон різного хімічного складу від діаметра 1 - безлужне алюмо-боросилікатне; 2 - натрій-кальцій силікатне; 3 - свінцевосилікатне; 4 – боратонатрієве

Кристалізація скла і дрібні газові включення в скломасі знижують міцність скляного волокна. Склеювання волокон в нитки або просочення скловолокнистих матеріалів лаками – підвищує міцність. У вологому повітрі, у воді і водних розчинах поверхнево-активних речовин міцність скляних волокон знижується.

Гігроскопічність текстильних матеріалів залежить від їх капілярної структури і адсорбційних властивостей. Скляне волокно характеризується дуже малою гігроскопічністю (0,2%). Скляна тканина поглинає значно більше вологи, ніж волокна за рахунок адсорбції в зазорах між ними, яка залежить від характеру переплетення тканини і хімічного складу скла. Так, тканини з

волокна натрій-кальцій-силікатного скла мають гігроскопічність до 3÷4%, що все ж значно менше гігроскопічності інших волокнистих матеріалів (бавовна 8%, шерсть 6%, натуральний шовк 15%).

Хімічна стійкість скляних волокон не залежить від їх діаметра, але абсолютна розчинність тонких волокон значно вище розчинності товстих в зв'язку з більшою величиною їх поверхні. Внаслідок цього при впливі кислот, лугів та інших агресивних реагентів волокна руйнуються швидше, ніж масивні скла. Міцність скляних волокон в різних агресивних середовищах (гаряча вода, водяна пара високого тиску, кислоти, луги) залежить від хімічного складу скла і його хімічної стійкості. Найбільшу стійкість до гарячої води і пару мають волокна з безлужного алюмо-боросилікатного скла.

Електричні властивості виробів зі скловолокна залежать від хімічного складу скла. З введенням оксидів лужних металів електричні властивості скла і скляних тканин, особливо з підвищенням температури, різко погіршуються.

Теплопровідність скловолокнистих матеріалів надзвичайно мала. Коефіцієнт теплопровідності скляної вати при кімнатній температурі становить 0,033 Вт/(м·К). Винятково високі теплоізоляційні властивості скляної вати, а також скляної повсті пояснюються великою їх пористістю (90÷95%).

З підвищенням температури коефіцієнт теплопровідності скляної вати і скляної повсті дещо підвищується. Коефіцієнт теплопровідності скляних тканин з підвищенням температури змінюється мало. Вироби з неорганічних волокон у вигляді вати, матів, тканин є ефективним теплоізоляційним матеріалом.

Температуростійкість волокон з безлужного скла досягає 700°C. Температуростійкість кварцового, кремнеземистого і каолінового волокон насамперед визначається їх високою температурою плавлення (1750÷1800°C). При температурі 1450÷1500 °C спостерігається спікання цих волокон (деформація в твердій фазі), але без розм'якшення.

Світлотехнічні властивості скляних тканин характеризуються коефіцієнтами пропускання, відбиття та яскравості. За коефіцієнтом пропускання скляні тканини в залежності від їх товщини наближаються до прозорого скла (65%). Коефіцієнт відбиття скляних тканин доходить до 87%.

В останні роки з'явилася і отримала швидкий розвиток нова галузь застосування скляного волокна - волоконна оптика. Джгути з скляних волокон отримали назву світловодів. Високоякісні світлопроводи володіють високим світло пропусканням.

## 16 МОНОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ

### 16.1 Вирощування монокристалів

Утворення і ріст кристалів - складний фізико-хімічний процес, пов'язаний зі стрибкоподібним переходом з неупорядкованого стану речовини - розплаву, розчину, пару - у кристалічну тверду фазу.

Перехід у кристалічний стан відбувається при строго визначеній для кожної речовини температурі кристалізації. Необхідною умовою початку кристалізації є порушення рівноваги системи, наприклад розчину і кристалічної фази, шляхом переохолодження або перенасичення розчину.

Процес кристалізації складається із двох етапів: утворення кристалічного зародка і росту зародка в кристал. Дуже часто центром кристалізації є не зародок, що мимовільно утворився, а різні сторонні частки: порошини, домішки, стінки посудини. Це явище широко використовується в технології вирощування кристалів, коли в розчин або в розплав вводиться кристалик – «затравка» зі строго визначеною кристалографічною орієнтацією.

Після появи кристала-зародка в рідку фазу починається спонтанне відкладення на ньому речовини, що утворює з часом правильний багатогранний кристал.

Вирощування кристалів здійснюється кристалізацією з розчину, розплаву або газової фази. Вибір методу кристалізації залежить від властивостей речовини, у ряді випадків кристали тої самої речовини можна вирощувати різними методами.

### 16.2 Вирощуванням з розчину

Одержують кристали речовин, що утворюють пересичені розчини. Як розчинники застосовують воду, органічні речовини, а також лужні розчини.

*Гідротермальний синтез* є різновидом методу, його застосовують для вирощування синтетичних кристалів кварцу (рис.16).

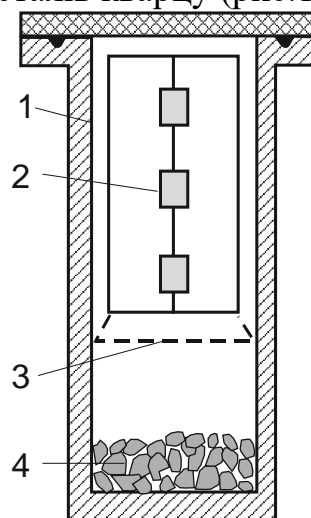


Рис.16. Устаткування для гідротермальної кристалізації

Умови перенасичення розчину створюються за рахунок випаровування розчинника, зниження температури або створення температурного градієнта. Для вирощування зазвичай використовують початкові затравочні кристали. У процесі росту кристала розчин перемішують. Спосіб цей простий, не вимагає складного обладнання, але для вирощування оптичних кристалів застосовується рідко.

В автоклав *1* засипають подрібнений полікристалічний природний кварц *4*, заповнюють автоклав до певного рівня розчинником (лужним розчином) і поміщають усередину рамку *2* із вихідними затравочними кристалами. Після цього автоклав закривають і поміщають в електричну піч, де розчин нагрівається до 400°C. Під дією температури усередині автоклава створюється тиск порядку  $(2\div 3)10^8$  Па. У цих умовах кварц інтенсивно розчиняється в лузі, утворюючи насичений розчин.

Температуру у верхній частині автоклава підтримують на 20° нижче, ніж у нижній, тому там утворюється зона кристалізації. Завдяки градієнту температури і перфораційній решітці *3* створюються конвекційні потоки розчину, що забезпечують його перемішування і подачу свіжого пересиченого розчину у верхню кристалізаційну зону автоклава.

Вирощені монокристали масою до 800 г мають досконалу геометричну форму. Швидкість росту кристала досягає 1 мм/доб.

### 16.3 Вирощування кристалів з розплаву

Методом Чохральського (рис. 17) одержують монокристали германію, кремнію, кристали арсенідів галію і індію та інші шляхом витягування їх з розплаву.

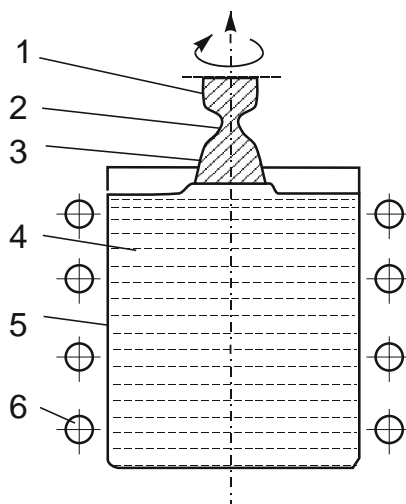


Рис.17. Вирощування кристалів з розплаву за методом Чохральського

У злегка перегрітій розплав *4*, розташований у тиглі *5*, опускають монокристалічний початковий кристал (запал) *1*, що має задану кристалографічну орієнтацію. Оплавляють його поверхню для видалення дефектів поверхневого шару, і, регулюючи потужність нагрівачів *6*, поступово знижують температуру розплаву.

Початковий кристал починають повільно піднімати нагору, одночасно обертаючи його із частотою, до 60 об/хв, що викликає перемішування розплаву і зменшує вплив нерівномірності розподілу температури в розплаві. Запал, що обертається, захоплює за собою стовпчик розплаву, що, піднявшись над поверхнею, потрапляє в зону знижених температур, де і відбувається кристалізація.

Кристал-зародок якийсь час підігрівають, від чого його перетин звужується і утворюється шийка 2. Після цього температуру знову знижують і перетин кристала 3 збільшується. Основне призначення шийки - запобігти проникненню недосконалостей кристала-запалу в зростаючий кристал. Вирощений кристал відпалюють для зняття внутрішніх напружень.

Відсутність контакту кристала і фронту кристалізації зі стінками тиглів, можливість спостереження за процесом росту кристала, робота під вакуумом або в захисному середовищі дозволяє одержувати цим методом великі досконалі кристали з масою до 4 кг.

*Метод Киропулоса* (рис. 18). Він відрізняється від попереднього тим, що фронт кристалізації розташований під дзеркалом розплаву.

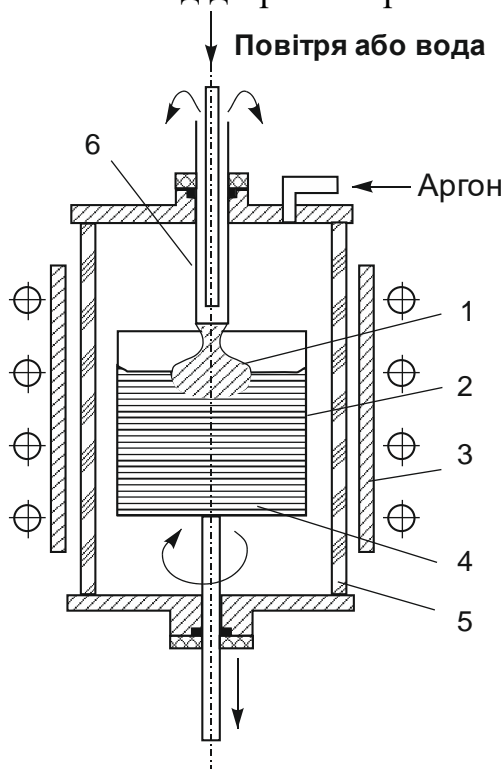


Рис.18. Вирощування кристалів з розплаву за методом Киропулоса

Вихідна кристалічна сіль 2 розплавляється в циліндричному тиглі 4 і нагрівається до температури, що перевищує температуру плавлення на  $100\div 120^{\circ}\text{C}$ . На поверхню перегрітого розплаву опускають закріплений на охолоджуваному стрижні 6 початковий затравочний кристал і починають повільно знижувати температуру розплаву. У певний момент на границі поділу кристал - розплав за рахунок відводу теплоти через стрижень створюється переохолодження і на запалі починає зростати монокристал 1. Кристал росте в радіальному напрямку від запалу до стінок тигля, не поширюючись у глибину.

Коли діаметр кристала досягне розмірів, близьких до внутрішнього діаметра тигля, стрижень зі зростаючим кристалом починають повільно піднімати, стежачи за тим, щоб фронт кристалізації перебував під поверхнею розплаву.

При вирощуванні великих кристалів необхідність підйому вирощуваного кристала відпадає, тому що рівень розплаву опускається за рахунок скорочення його об'єму. Для запобігання випару і утворення оксидів над поверхнею розплаву усередині герметичної кварцової посудини 5 підтримують майже атмосферний тиск інертного газу. Заготівка або розплав обертаються із частотою 2 об/хв.

При роботі за методом Киропулоса необхідно ретельно витримувати температурний режим розплаву, нагрівачі для зменшення градієнта температури закривають екраном, що вирівнює температурне поле, 3.

*Метод Вернейля.* Кристали вирощують полуменевою плавкою з температурою плавлення  $1500\div 2500^{\circ}\text{C}$ : корунди, титанати барію, стронцію і ін.

На рис. 19 показана схема установки для одержання кристалів рубіна. Хімічно чистий окис алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) з добавкою оксиду хрому ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) у вигляді порошоків із частками розміром від 1 до 20 мкм завантажується в бункер 2. Під дією струшуючого пристрою 1 порошок через сітчасте дно бункера потрапляє в струмінь воднево-кисневого полум'я пальника 3. Знизу через муфель 6 вводиться орієнтований початковий затравочний кристал 5. Завдяки малим розмірам частки шихти розплавляються на льоту і, потрапляючи на початковий затравочний кристал, утворюють розплавлений шар 4. Запал, повільно обертаючись, опускається, і в міру охолодження розплаву відбувається кристалізація і ріст кристала. Отримані кристали відпалюються щоб уникнути утворення тріщин і внутрішніх напружень.

Для одержання якісних кристалів за методом Вернейля необхідно точно погодити витрату шихти, подачу водню і кисню і швидкість опускання запалу.

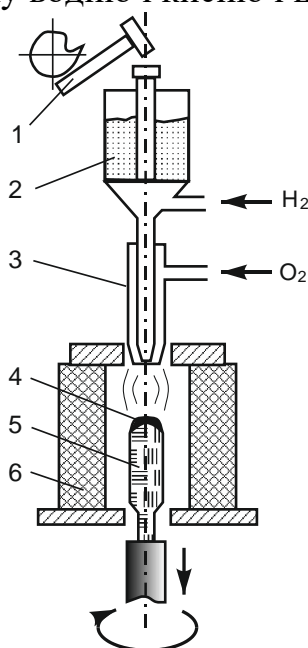


Рис.19. Вирощування кристалів з розплаву за методом Вернейля

## 16.4 Надчисті матеріали

Вважається, що властивості матеріалів практично не змінюються з вмістом домішок в концентрації, меншій 10-2%, тобто з вмістом основної речовини 99,99%. Вони вважаються цілком чистими для наукових і практичних цілей. Однією з найважливіших проблем сучасного матеріалознавства є задача отримання особливо чистих речовин. Ця проблема виникає в ядерних технологіях, напівпровідниковій техніці, волоконній оптиці та інших. На порядку денному стоїть задача очищення ряду речовин від деяких домішок до їх вмісту до порядку до  $10^{-6}$ ÷ $10^{-8}$ % (напівпровідникова техніка). В даний час нижня межа вмісту домішок опущена до 10<sup>-10</sup>%.

Припустимо, що в речовині А, яка підлягає глибокому очищенню, розчинені сліди домішки В. Для глибокого очищення речовини А треба сконцентрувати всю домішку В в малій частині А. Для цього необхідна зміна агрегатного стану частини фази А, тобто створити двофазну систему: Атв-Ароз. Тоді вступає в силу закон розподілу домішки В між двома співіснуючими фазами. Розглянемо систему Атв-Ароз.(рис. 20). Співвідношення рівноважних концентрацій  $C^B$  домішки В в двох співіснують фазах при даній температурі - величина постійна К, так званий коефіцієнт розподілу К:

$$K = \frac{C_S^B}{C_L^B}$$

де  $C_S^B$  - концентрація В у твердій фазі,  $C_L^B$  - в розплаві.

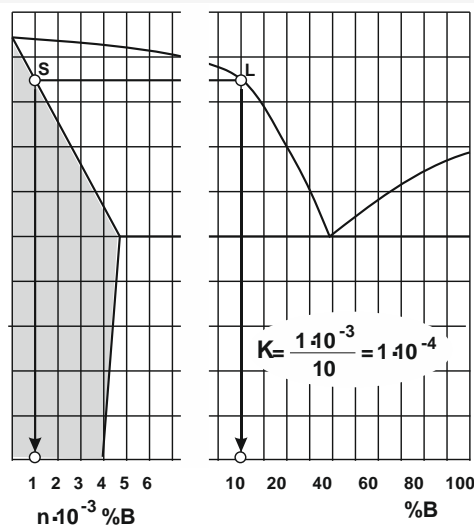


Рис.20. Частково великомасштабна діаграма плавкості системи зі звичайною евтектикою, але такою, що утворює обмежений ряд твердих розчинів при мікрокількостях компонента В:  $K = 0,0001$

Якщо діаграма плавкості евтектичного типу з твердими розчинами при А, то добавка домішки В веде до зниження температур як ліквідусу, так і солідусу і вміст домішки (В) в розплаві (точка L) завжди більше, ніж в твердій речовині (точка S), тобто коефіцієнт розподілу завжди менше одиниці. Чим вужче область гомогенності твердого розчину В в А, тим менше буде коефіцієнт розподілу.

## 16.5 Метод зонної плавки

В останній час велике застосування знаходить метод зонної плавки, що швидко удосконалюється як в теоретичному, так і в апаратному відношенні. Його схема приведена на рис.21.

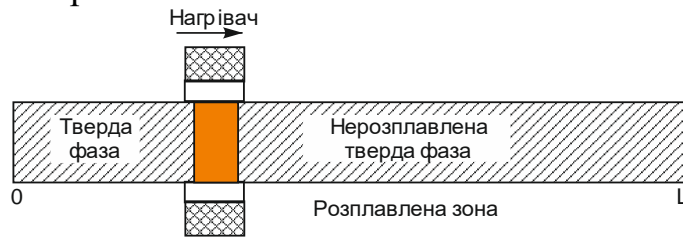


Рис. 21. Схема методу зонної плавки

Метод полягає в тому, що стрижень з А з домішкою В поміщається в човник і з ним в захисну ампулу, яка встановлюється в піч з зонним підігрівом, розрахованим на те, щоб весь стрижень підтримувався при температурі нижчій, ніж точка плавлення, а деяка зона доводилася до точки плавлення. Зона плавлення переміщається уздовж стрижня від одного кінця до іншого, для чого або протягають ампулу через піч, або зміщують піч відносно нерухомої ампули.

Якщо коефіцієнт розподілу ( $K$ ) менше одиниці, то домішка, накопичуючись в розплавленій зоні і переміщуючись з нею до одного з кінців стрижня, буде сконцентрована в тому кінці, куди її переміщує розплавлена зона. Очевидно, що чим менше  $K$ , тим легше здійснити відтискування домішки в край стрижня.

Схема розподілу концентрації домішки після одного проходження розплавленої зони показана на рис. 22, (крива 1), де розрізняємо початкову область зі зниженою концентрацією домішки, область з незмінною концентрацією і, нарешті, область в кінці злитка з різко підвищеною концентрацією домішки. Ступінь очищення за один прохід незначна і спостерігається тільки на початковому кінці стрижня. Повторні проходи розплавленої зони по стрижні (злитку) поглиблюють очищення і дозволяють досягти високих результатів (рис. 22, (крива 2)).

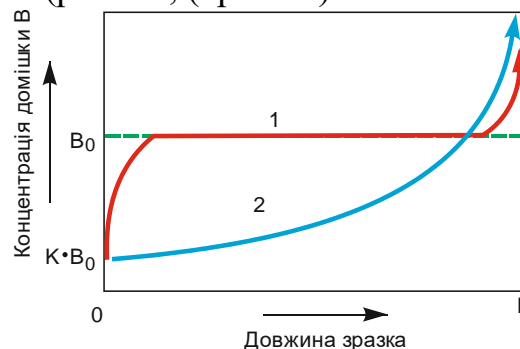


Рис.22. Схема розподілу концентрації домішок в зразку:

1 - після одного проходження розплавленої зони через зразок із середньою однорідною концентрацією  $B_0$ ; 2 - те саме після багаторазового проходження розплавленої зони через зразок

## 17. ЗМІЦНЕННЯ СКЛА

Міцність скла визначається поверхневими дефектами. Перший можливий напрямок підвищення міцності – це **підвищення якості поверхні**. Сутність методу зводиться до зменшення кількості і глибини поверхневих мікротріщин і (або) збільшенню радіуса кривизни їхніх вершин.

### 17.1 Методи підвищення якості поверхні

**Механічне полірування.** При правильній організації процесу полірування міцність може теоретично дещо підвищитись. Міцність підвищиться за рахунок видалення дефектного поверхневого шару. Але цей спосіб не є актуальним.

**Хімічне полірування.** Міцність скла може підвищитись при травленні у водних розчинах фтористоводневої кислоти. Механізм зміцнення скла полягає у збільшенні радіуса закруглення вершини тріщини. Також вважають, що травильний розчин проникає в мікротріщину дуже повільно і тому травлення викликає ефект вирівнювання поверхні. Високі значення має недоторкане травлене скло, а верхня межа відповідає випробуванням у вакуумі. Подальше поводження із травленим склом приводить до зниження міцності

**Вогневе полірування.** Вплив коротким високотемпературним полум'ям, при якому поверхневі нерівності згладжуються під дією сил поверхневого натягу, може призвести до підвищення міцності.

Основним недоліком стекол, зміцнених шляхом підвищення якості поверхні, є здатність до механічного, термічного і хімічного пошкодження. Міцність хімічно полірованого скла знижується більш, ніж на порядок навіть при слабкому зіткненні з такими предметами як папір, дерево. Травлення в HF супроводжується погіршенням оптичних властивостей, що виключає (або різко лімітує) його використання для зміцнення виробів прецизійної оптики. Серйозною перешкодою для широкого застосування хімічного полірування служать: необхідність використання токсичних середовищ, великі витрати фтористоводневої кислоти, непродуктивні втрати скла.

Єдиним видом вогневого полірування, що є досконалим і актуальним, є спосіб формування скломаси над розплавом олова, так званий флоат-процес. При виробленні стрічка розплавленого скла контактує зверху з газовим середовищем, знизу – з розплавом олова. Обидві поверхні стають вогнево-полірованими.

## 17.2 Методи створення залишкових стискаючих напружень.

Створення в поверхневих шарах стискаючого напруження приводить до виникнення у внутрішніх шарах розтягуючого напруження.

**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. Однак емалювання не забезпечує ефективного підвищення їхньої механічної міцності. Метод емалювання скла з метою його 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.

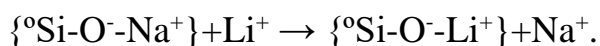
**Вилуговування.** Метод оснований на використанні різниць між ТКЛР збагаченого кремнеземом поверхневого шару скла і ТКЛР його іншої частини. Вилуговування поверхневого шару й, як наслідок, зниження його ТКЛР досягається обробкою скла при високих температурах в атмосфері кислих газів ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ), в розчинах мінеральних кислот, у розплавах сірковміщуючих солей ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ). Із цією же метою можуть бути використані газоподібний  $\text{HCl}$ .

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 навіть в умовах зберігання і транспортування, сильною кородуючою дією знелужуючих реагентів на чорні і кольорові метали, а також екологічними обмеженнями.

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



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

Ступінь зміцнення високотемпературним іонним обміном, як і при обезлуженні, сильно залежить від хімічного складу скла. Особливо ефективно

його використання для зміцнення алюмосилікатних стекол з утворенням алюмосилікату літію. Що ж стосується його використання для зміцнення промислових листових стекол, то він не знайшов практичної реалізації. Цей метод вимагає застосування дорогих солей літію, нагрівання скла вище  $T_g$ , що може призвести до зміни геометричних і оптичних параметрів.

**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 адекватного склу, з якого він отриманий, але з іншою мікроструктурою. Наприклад, теплова обробка скла системи  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ , що містить оксид титану як каталізатор кристалізації, в інтервалі температур  $850\div 950^\circ\text{C}$  приводить до утворення  $\beta$ -евкріпиту і підвищенню механічної міцності. Як витікає з фізичної сутності, метод вимагає використання спеціальних стекол. Промислові листові стекла даним методом не зміцнюються. Навіть при використанні спеціальних стекол він важко реалізований, що в основному обумовлено погіршенням оптичних властивостей.

**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. Несприятливе розташування напруг 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.

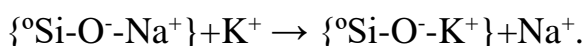
Переваги загартування в рідких середовищах перед повітряним полягають у можливості більш широкого регулювання інтенсивності охолодження, що важливо при зміцненні стекол тонких номіналів і з низьким ТКЛР. Але воно зв'язано і з більшими технологічними труднощами.

Певні складності виникають при загартуванні великогабаритних виробів і виробів з гострими кутами внаслідок неодночасного занурення різних по висоті ділянок у гартівну рідину. Виникаючі при цьому перепади температур можуть привести до руйнування виробу і зміні ступеня його загартування по висоті.

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

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

**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. На контактуючій з розплавом  $KNO_3$  поверхні утворюються стискаючі напруги за рахунок перебігу реакції:



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

**Загартування і термозміцнення.** У сучасній технології ці два терміни позначають спеціальну термічну обробку скла, що має на меті 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.

Як бачимо, фізика обох процесів подібна. Загартування також може бути назване термозміцненням. При загартуванні термічна дія більш радикальна, при термозміцненні - м'якше. Термозміцнення може бути названо «легким» або частковим загартуванням.

Загартоване скло чинить опір 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, запобігає можливості одержати серйозне поранення. Термозміцнене скло розбивається на фрагменти кілька більших розмірів, ніж загартоване скло. Їх 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 відбиття).

З точки зору фізики зміцнення стекел 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 порожнього виробу або переріз конструкційного виробу з листового скла. При цьому зона навантаження залишається як би жорстко затисненою по своїй периферії. спрощена геометрична і фізична модель такого навантаження може бути представлена рис. 23.

Плоско-паралельна балка зі скла перебуває на двох опорах, і в середній частині протилежної сторони на неї діє точкове навантаження  $F$  (рис.23,а). Епюра виникаючих напруг представлена прямою лінією. Максимальне напруження стиску перебуває на верхній поверхні, розтягу - на нижній. У середньому рівні напруження відсутнє. Скло працює на розтяг в багато разів гірше, ніж на стиск. Тому руйнування відбудеться на нижній розтягнутій поверхні.

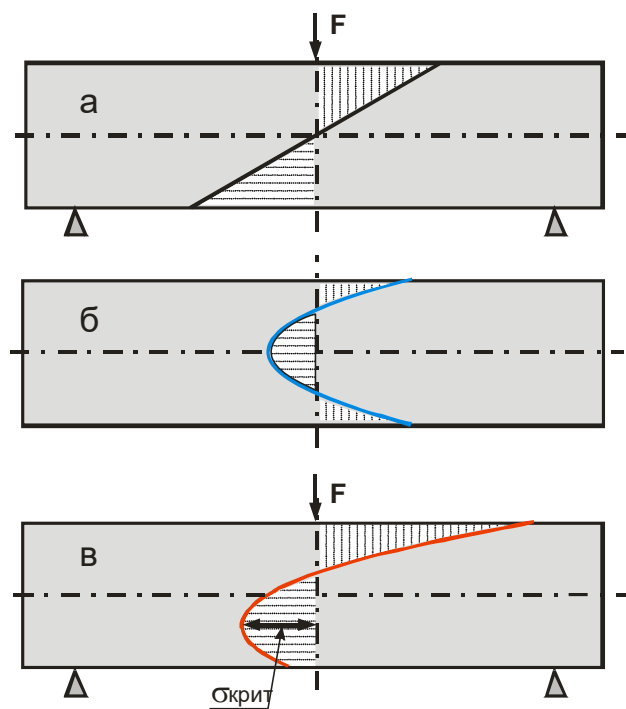


Рис. 23. Схема розподілу напружень усередині листа загартованого скла.  
 а - епюра напружень від прикладеної сили  $F$ ; б - термічні напруження; в - результуюча крива;  $\sigma_{\text{крит}}$  - максимальне напруження розтягу

Якщо попередньо зробити загартування (або термозміцнення) такої балки, то поверхневі зони будуть зберігати залишкові напруження стиску, а внутрішня зона - розтягу (рис. 23,б). Поява напружень розтягу в середній зоні, природно в припустимих межах, не привносить ризику. По-перше ці напруження розтягнення істотно нижче напружень стиску на поверхнях. По-

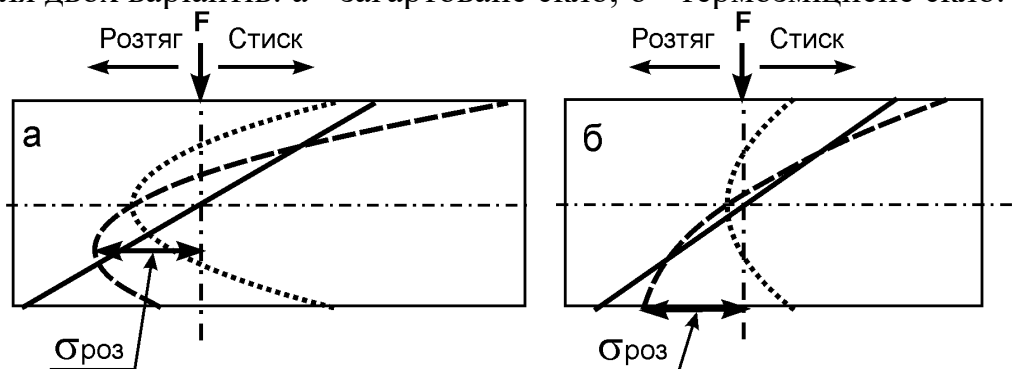
друге, і це головне, у внутрішній частині скла немає поверхневих дефектів, які послабляють скло на поверхні.

Тепер, якщо до такої попередньо напруженої балки прикласти попереднє зусилля  $F$ , то відбудеться додавання напруг. Результуюча епюра показана на рис. 23, 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 нейтралізуватися створюваними напруженнями розтягнення. У якийсь момент на нижній поверхні зникнуть усі напруження. При подальшому зростанні навантаження  $F$  нижня частина перетину балки буде перебувати вже повністю під дією напруження розтягу. При цьому критичне напруження  $\sigma_{крит}$ , що відповідає максимальному напруженню розтягу і яке при досягненні певної величини може викликати руйнування виробу, може перебувати на деякому віддаленні від нижньої поверхні, як це показано на рис. 23, в. І це буде бажаний варіант, тому що у внутрішній зоні відсутні дефекти і скло краще працює на розтяг. 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 більш 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. 24 для порівняння показані епюри напружень для двох варіантів: а - загартоване скло; б - термозміцнене скло.



..... термічне напруження; — механічне напруження; — напруження, що результе

Рис.24. Порівняння епюр напружень у загартованому (а) і термозміцненому склі (б)

## 17.3 Бронескло

Прозора броня повинна відповідати наступними обов'язковими якостями:

- При дії на неї вражаючим засобом (кулі, уламки) не давати можливості їх наскрізного проникнення.
- Виключити можливість утворення уламків скла з внутрішнього боку для усунення можливості поразки або поранення екіпажа вторинними осколками
- При взаємодії із цими засобами забезпечувати збереження прозорості на максимально можливій площі.

Скло - винятково крихкий матеріал. Локальний точковий удар кулі, що має високу кінетичну енергією, призводить до руйнування скла по всій його товщини.

Кулестійке скло – це багатошарова конструкція, що складається з декількох шарів стекол і декількох шарів полімерної органічної композиції.

При дії кулі на склопакет із проміжними полімерними шарами за таким механізмом руйнується перший шар скла. Далі еластичний полімерний прошарок частково гасить ударну хвилю і транслює її на наступний шар скла вже на більшу площу впливу і так далі. Фронт ударної хвилі поширюється у вигляді конуса. Питоме зусилля на скло прогресивно падає.

Роль плівки також і в тому, що завдяки високій адгезії до скла, не дає можливості розлітатися осколкам

Така структура конструкції забезпечує захист від куль, випущених з різного виду зброї, залежно від необхідного класу захисту. Конструкція є прозорою. Загальне світлопропускання скла становить не менш 70%. Скло повинне бути тепло- і вологостійким, витримувати температуру 60°C і вологість 95%. Його морозостійкість становить мінус 40°C. Захисна здатність бронескла залежить від його товщини. Скло товщиною 37 мм здатне затримати кулі від пістолетів, автоматів і осколків від ручних гранат.

Таким чином, броньоване скло представляє собою багатошарове скло (склопакет), шари якого склеєні між собою полімерними композиціями. У якості скла може бути використане листове флоат-скло, що серійно випускається скляною промисловістю. Скло повинне бути підвищених номіналів - до 10 мм і вище. Товщина броньованого скла (складає від 10 до 80 мм і більше) визначається ступенем захисту.

## 17.4 Способи виготовлення броньованого скла

1. Плівкова технологія. Як матеріал, що скріплює листи скла, використовується готова полівінілбутиральна плівка. Пакет, після його складання, поміщають в автоклав. При підвищеній температурі і тиску пакет стискується і плівка оплавляється, забезпечуючи гарну адгезію до скла.

2. Заливна технологія. Здійснюється шляхом попереднього заливання між шарами скла спеціальної речовини, що потім твердіє під впливом ультрафіолетових променів. Вона є більш прогресивною.

На початковому етапі обидві технології виконуються однаково. Складу заготовку ріжуть по шаблонах різних форм. Після первинної обробки (мийка, сушка) скло зміцнюється. За традиційними методами, - це повітряне загартування. За новітніми методами іонно-обмінне зміцнення або наноструктурування поверхні.

**Плівкова технологія.** Готується склопакет з двох або більше шарів скла, між якими вкладається полівінілбутиральна плівка. Цей пакетований блок представляє вже собою листовий «сандвіч»: скло-(плівка-скло)<sub>n</sub>-плівка-скло-плівка. У найпростішому випадку цей пакет може складатися лише з двох шарів скла і одного шару проміжної полімерної плівки (n=0). Пакет може бути багат шаровим (n=1, 2 і т. д). Тильна сторона склопакету також закінчується плівкою. Ця плівка запобігає влученню осколків у приміщенні навіть коли скло все-таки розбивається (тому захисна плівка наноситься на броньовані вікна з тильної сторони);

Потім заготовку поміщають у вакуумний пакет, який надходить в автоклав і там спікається. За умов підвищеного тиску і температури плівка між шарами скла розплавляється, і утворюється монолітний блок. Процес автоклавування триває до 24 годин. Після цього утворюється абсолютно прозорий монолітний склоблок.

**Заливна технологія** здійснюється шляхом заливання акрилової сполуки (фотополімеру) між шарами скла, що потім отверджується під дією ультрафіолетових променів. Вона є менш витратною. Методи виготовлення скло броні відображені в табл. 8.

Завершується будь-яка технологія виготовлення прозорої броні перевіркою світлопропускної здатності. Загальне світлопропускання скла становить не менш 70 %.

Окрім того, скло повинне бути тепло- і вологостійким, витримувати температуру 60°C і вологість 95%. Його морозостійкість становить мінус 40°C.

Таблиця 8 -. Основні етапи і методи виготовлення скло броні

Стадія	Традиційні методи	Спеціальні методи
Підготовка скляних пластин	Загартування	Іонно-обмінне зміцнення
		Нано-структурування поверхні
Підготовка і нанесення полімерного шару	Полівініл-бутіральна плівка	Фотополімерна плівка
Складання склопакету	Автоклавна обробка	УФ-опромінення фотополімеру

### **Роль захисної плівки.**

- Запобігання влученню уламків у приміщенні навіть коли скло все-таки розбивається. Тому захисна плівка наноситься на броньовані вікна з тильної сторони.
- Захист від проникнення - збереження цілісності вікна (навіть після розбивання). Це запобігає потраплянню зловмисника усередину приміщення, забезпечуючи захист аналогічний решіткам.
- Шумоізоляція. Плівка дуже сильно послабляє поперечні до поверхні скла деформації, у тому числі мікроколивання. Тому звук, що потрапляє із зовні в приміщення через вікно за рахунок механічних коливань скла, які ретранслюють зовнішній шум, гаситься.
- Плівка виключає можливість прослуховування розмов в приміщенні шляхом зняття звукових коливань зі скла спеціальною апаратурою.

## 18. МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ СТЕКОЛ

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 кінцевих властивостей скловиробів (фізичних, фізико-хімічних, хімічних) вдається досить легко поліпшити шляхом модифікації поверхні такого виробу або нанесення спеціальних 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.

## 18.1 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.

## 18.2 Види стекол із плівковими покриттями

Одержання стекол із заданими властивостями шляхом нанесення на їх поверхню плівкових покриттів новий, перспективний напрямок у скляній промисловості. Одним з його переваг є можливість створювати вироби зі

спеціальними властивостями на основі стекел звичайних промислових складів. Плівкові покриття на склі можуть бути різного хімічного складу. Найбільший інтерес для технічних стекел 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 – зелене. Срібло у відзеркаленому світлі надає сріблито-металевий блиск, а в минаючому світлі, на відміну від інших металів, – блакитний колір. Плівки інших металів переважно забарвлюють скло в сірий колір.

Товщина металевих плівок не перевищує 0,1÷0,2 мкм, у більш товстих шарах метали не прозорі. 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<sub>2</sub>, органічні субстанції) 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:

- поглинаючі ультрафіолетове випромінювання;
- поглинаючі 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  $\text{SnO}_2$ , індію  $\text{In}_2\text{O}_3$ , цинку  $\text{ZnO}$ , заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , міді  $\text{CuO}$ , хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , титану  $\text{TiO}_2$ . Ці оксиди модифікують різними домішками для одержання заданих властивостей.

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

**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  $40 \div 50 \%$ . 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 ( $\lambda$  від 1,5 до 10  $\text{мкм}$ ) енергії, випромінюваної технічними джерелами тепла, зберігаючи прозорість для видимого світла в межах  $70 \div 80 \%$ . 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  $10 \text{ Ом}/\square$ ). Такі плівки відбивають більшу частину (до  $20 \div 40 \%$ ) падаючої на них електромагнітної енергії радіодіапазону (довжини хвиль  $1 \div 150 \text{ см}$ ). 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 архітектурної обробки 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.

## ЛІТЕРАТУРА

### Базова:

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. 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 М. М. Хімія і технологія скла. Високотемпературні процеси / М. М. Племянніков, А. П. Яценко, Б. Ю. Корнілович. – Київ: Освіта України, 2015. – 183 с.
4. Ящишин Й.М. Технологія скла: Ч.1. "Фізика і хімія скла" – Львів: Видавництво НТУ "Львівська політехніка", 2001. -188 с.
5. Ящишин Й.М. Технологія скла: Ч.2. "Технологія скляної маси" – Львів: Видавництво "Бескид Біт", 2004. -250 с.

### Додаткова

1. Племянніков Н.Н., Крупа А.А. Хімія та теплофізика скла. Навчальний посібник. – К.: НТУУ"КПІ" 2000. – 559 с.
2. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. - М.: Стройиздат, 1983. . -431 с
3. Аппен А.А. Химия стекла. - Из-во "Химия", 1970.
4. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. Перевод с английского. Москва. «Мир». 2006.
5. Шаеффер Н.А. Технология стекла. Пер. с немецкого /Под общ. ред. Н.И.Минько. – Кишинев: Изд-во «СТІ-Print», 1998. – 179 с.

### Інформаційні ресурси

6. Дистанційний курс Google G Suite for Education. Режим доступу: Google Classroom (Google G Suite for Education, домен LLL.kpi.ua, платформа Sikorsky-distance); код курсу l65ahdc.