

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

**М. М. Племянніков, А. П. Яценко,
І. В. Пилипенко, Б. Ю. Корнілович**

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ У ВИРОБНИЦТВІ СПЕЦІАЛЬНОГО ТА ПОБУТОВОГО СКЛА

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як підручник для студентів,
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»,
спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2018

Рецензенти: **Рагуля, А.В.** заступник директора Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, м. Київ, член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор;

Брагіна, Л.Л. професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", м. Харків, доктор технічних наук, професор;

Відповідальний редактор **Павленко, В. М.** доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», м. Київ, кандидат технічних наук, доцент.

Гриф надано Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 6 від 25.06.2018 р.)

Електронне мережне навчальне видання

Племянніков Микола Миколайович, канд. техн. наук, проф.

Яценко Артем Павлович, канд. техн. наук, ст. викл.

Пилипенко Ігор Володимирович, канд. хім. наук, ас.

Корнілович Борис Юрійович, д-р хім. наук, проф.

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ У ВИРОБНИЦТВІ СПЕЦІАЛЬНОГО ТА ПОБУТОВОГО СКЛА

Інноваційні технології у виробництві спеціального та побутового скла [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів» / М. М. Племянніков, А. П. Яценко, І. В. Пилипенко, Б. Ю. Корнілович; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 5,94 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 298 с.

Підручник включає вісім розділів та охоплює розділи дисципліни Інноваційні технології у виробництві спеціального та побутового скла та призначений для студентів, які проходять підготовку за програмами «магістр» спеціальності «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів». Розглянуті особливості процесів склоутворення, інноваційні технології у виробництві скла та виробів з нього, процеси створення функціональних покриттів, методики проектування та розрахунку сучасних скловарних печей, наведені практичні задачі та лабораторні роботи для студентів. Підручник може бути корисний для фахівців та інженерно-технічних працівників підприємств з виробництва скла та скловиробів.

© М. М. Племянніков, А. П. Яценко, І. В. Пилипенко, Б. Ю. Корнілович, 2018

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018

ЗМІСТ

ВСТУП	9
ГЛАВА 1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАСАДИ ПРОЦЕСІВ СКЛОУТВОРЕННЯ	13
1.1. Склоподібний стан речовини	13
1.2. Структурні теорії склоутворення.....	14
1.2.1. Особливості будови скла	14
1.2.2. Критерії склоутворення	21
1.3. Кінетичні теорії склоутворення	26
1.4. Контрольні завдання та запитання	32
ГЛАВА 2. ВЛАСТИВОСТІ СКЛОУТВОРЮЮЧИХ РОЗПЛАВІВ	34
2.1. В'язкість.....	34
2.2. Поверхневий натяг	46
2.3. Кристалізаційна здатність розплавів	48
2.3.1. Примусова та самовільна кристалізація розплавів	48
2.3.2. Фактори, які впливають на кристалізаційну здатність	49
2.3.3. Оптимізація хімічного складу побутового та будівельного скла на основі його кристалізаційної здатності	52
2.4. Ліквідаційні явища в стеклах	57
2.4.1. Фазові рівноваги та діаграми стану.....	57
2.4.2. Зміна властивостей стекол при ліквідації	60
2.5. Вади скловаріння.....	62
2.6. Контрольні завдання та запитання	69
ГЛАВА 3. ХІМІЯ СКЛОУТВОРЮЮЧИХ РОЗПЛАВІВ	70
3.1. Силіцій і кисень у силікатних стеклах	70
3.2. Особливості одержання силікатних стекол	72
3.3. Одержання стекол на основі системи $Me_2O - SiO_2$	74
3.4. Одержання стекол на основі системи $Me_2O - Me''_2O - SiO_2$	78
3.5. Гідроген у силікатному склі	80
3.6. Елементи II групи і Pb у силікатному склі	83
3.7. Бор у неорганічних стеклах.....	87
3.8. Алюміній в неорганічних стеклах	94
3.9. Галій, індій, скандій, ітрій, лантан у неорганічних стеклах.....	97
3.10. Елементи IV групи в неорганічних стеклах	98
3.10.1. Германій	98
3.10.2. Титан, цирконій, станум, гафній.....	99
3.11. Елементи V групи в неорганічних стеклах.....	101
3.11.1. Фосфор	101
3.11.2. Арсен, стибій, вісмут, ванадій, ніобій, тантал.....	105
3.12. Елементи VI групи в неорганічних стеклах	107
3.13. Елементи VII групи в неорганічних стеклах	108
3.14. Елементи – барвники в неорганічних стеклах	111
3.14.1. Іонні барвники	111
3.14.2. Молекулярні барвники	113
3.14.3. Колоїдні барвники.....	114
3.15. Контрольні завдання та запитання	115
ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ СКЛОУТВОРЮЮЧИХ РОЗПЛАВІВ	116
4.1. Сировинні матеріали.....	116
4.2. Основні стадії склоутворення	122

4.2.1. Характеристика основних стадій склоутворення.....	122
4.2.2. Плавлення шихти	124
4.2.3. Освітлення розплаву	129
4.2.4. Гомогенізація та охолодження розплаву	137
4.3. Контрольні завдання та запитання	139
ГЛАВА 5. КОНСТРУКЦІЙНІ ОСОБЛИВОСТІ СУЧАСНИХ СКЛОВАРНИХ ПЕЧЕЙ	140
5.1. Класифікація скловарних печей та їх конструкційні особливості	140
5.1.1. Класифікація скловарних печей	140
5.1.2. Горшкові печі.....	141
5.1.3. Ванні печі безперервної дії.....	143
5.1.4. Конструкційні елементи ванних печей	145
5.1.5. Електрична варка скла	158
5.2. Пристрої для утилізації теплоти димових газів	165
5.2.1. Рекуператори	165
5.2.2. Регенератори	166
5.3. Тепловий та аеродинамічний режими роботи печі.....	170
5.3.1. Склад газового середовища.....	170
5.3.2. Режим тисків.....	171
5.3.3. Температурний режим	171
5.3.4. Рух газів.....	172
5.4. Теплоізоляція та вогнетриві печі. Енергозбереження при скловарінні.....	174
5.4.1. Теплоізоляція ванних скловарних печей	174
5.4.2. Додаткове електропідігрівання.....	175
5.5. Контрольні завдання та запитання	178
ГЛАВА 6. РОЗРАХУНОК СКЛОВАРНИХ ПЕЧЕЙ	180
6.1. Конструкційний розрахунок печі	180
6.2. Розрахунок теплообміну в полуменовому просторі печі	181
6.3. Тепловий баланс та коефіцієнт корисної дії печі.....	186
6.3.1. Статті надходження	189
6.3.2. Статті витрат.....	190
6.3.3. Розв'язок рівняння теплового балансу.....	197
6.4. Розрахунок регенераторів.....	198
6.5. Аеродинамічний розрахунок печі.....	200
6.5.1. Геометричний напір	200
6.5.2. Статичний та динамічний напір	202
6.5.3. Втрати напору.....	203
6.5.4. Аеродинамічні розрахунки повітряного та димового тракту	204
6.6. Контрольні завдання та запитання	206
ГЛАВА 7. ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ ТА ОБРОБКИ СКЛОВИРОБІВ	208
7.1. Способи формування скловиробів	208
7.2. Пресування.....	211
7.3. Пресовидування.....	214
7.4. Видування	216
7.5. Витягування	217
7.5.1. Витягування листового скла	217
7.5.2. Витягування трубок	219
7.6. Відцентрове формування.....	223

7.7. Прокат.....	223
7.8. Флоат-метод.....	225
7.9. Виробництво скляних волокон і виробів з них	227
7.10. Скляні електроди.....	236
7.11. Функціональні покриття.....	239
7.11.1. Види стекол із плівковими покриттями	242
7.11.2. Нанесення функціональних покриттів на скло	244
7.11.3. Вакуумне нанесення покриттів	247
7.11.4. Магнетронне напилювання	248
7.11.5. Енергозберігаюче скло	249
7.11.6. Самоочисне скло	252
7.11.7. Бронескло	254
7.12. Контрольні завдання та запитання	255
ГЛАВА 8. ПРАКТИКУМ	257
8.1. Практичні задачі.....	257
8.1.1. Загальні формули для розрахунку складу скла та їх застосування.....	257
8.1.2. Перерахунок складу скла з масових відсотків у молярні.....	258
8.1.3. Розрахунок шихти з хімічно чистих сировинних компонентів	260
8.1.4. Розрахунок шихти із забруднених компонентів	261
8.1.5. Розрахунок в'язкості розплавів стекол	265
8.1.7. Розрахунок теплоємності стекол	268
8.1.8. Розрахунок теплопровідності стекол	269
8.1.9. Розрахунок густини стекол	271
8.1.10. Розрахунок модуля зсуву та пружності стекол	272
8.1.11. Розрахунок коефіцієнта Пуассона	274
8.1.12. Розрахунок границь міцності скла на стискання та розтяг	275
8.1.13. Розрахунок твердості стекол	276
8.1.14. Розрахунок коефіцієнта термічного розширення стекол	277
8.1.15. Розрахунок коефіцієнта заломлення стекол	278
8.2. Лабораторні роботи.....	279
8.2.1. Визначення інтервалу розм'якшення скла. Метод витягування нитки (метод Лілі).....	279
8.2.2. Визначення умов ліквідації. Градієнтний метод.....	281
8.2.3. Визначення крайового кута змочування розплавом скла поверхонь різної природи (кераміка, метал, скло)	283
8.2.4. Колоїдне фарбування скла (отримання венеціанського скла)	285
8.2.7. Мікротвердість	290
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	294
Предметний показчик	296
Відомості про авторів	298

INNOVATIVE TECHNOLOGIES IN PRODUCTION OF SPECIAL AND HOUSEHOLD GLASS

M. Plemyannikov, A. Iatsenko, I. Pylypenko, B. Kornilovych

(Approved by the Scientific Council of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» as textbook for students of speciality «Chemical Technologies and Engineering»)

Summary

The textbook contains eight chapters and covers sections of the discipline "Innovative technologies in production of special and household glass" and is intended for Master program students of specialty "Chemical technologies and engineering", specialization "Chemical technologies of inorganic ceramic materials". Peculiarities of glass forming processes, innovative technologies in producing glass and its products, processes of creating functional coatings, methods of designing and calculating modern glass melting furnaces, practical problems and laboratory works for students have been considered. The textbook may be useful for specialists and engineering staff of glass and glassware manufacturing companies.

Contents

Introduction

Chapter 1 Physicochemical principles of glass formation processes

- 1.1. Glasslike state of matter
- 1.2. Structural theories of glass formation
- 1.3. Kinetic theory of glass formation
- 1.4. Test questions

Chapter 2. Properties of glassforming melts

- 2.1. Viscosity
- 2.2. Surface tension
- 2.3. Crystallization ability of melts
- 2.4. Liquation phenomena in glass
- 2.5. Defects of glass melting
- 2.6. Test questions

Chapter 3. Chemistry of glassforming melts

- 3.1 Silicon and oxygen in silicate glasses
- 3.2 Peculiarities of silicate glasses obtaining
- 3.3. Obtaining of glasses based on $\text{Me}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ system
- 3.4. Obtaining of glasses based on $\text{Me}'_2\text{O} - \text{Me}''_2\text{O} - \text{SiO}_2$ system
- 3.5. Hydrogen in silicate glass
- 3.6. Elements of group II and Pb in silicate glass
- 3.7. Boron in inorganic glasses
- 3.8. Aluminium in inorganic glasses
- 3.9. Gallium, indium, scandium, yttrium, lanthanum in inorganic glasses
- 3.10. Elements of group IV in inorganic glasses
- 3.11. Elements of group V in inorganic glasses
- 3.12. Elements of group VI in inorganic glasses
- 3.13. Elements of group VII in inorganic glasses
- 3.14. Elements-dyes in inorganic glasses
- 3.15. Test questions

Chapter 4. Glass-forming melts obtaining technologies

- 4.1. Raw materials
- 4.2. Main stages of glass-forming
- 4.3. Test questions

Chapter 5. Construction features of modern glass melting furnaces

- 5.1. Classification of glass melting furnaces and its construction features
- 5.2. Devices for utilization of flue gases heat
- 5.3. Heat and aerodynamic regime of furnace work
- 5.4. Thermal insulation and refractories of furnace. Energysaving in glassmaking.

- 5.5. Test questions
- Chapter 6. Calculation of glass melting furnaces
 - 6.1. Construction calculation of furnace
 - 6.2. Calculation of heat exchange in fire space of furnace
 - 6.3. Thermal balance and efficiency of furnace
 - 6.4. Calculation of regenerators
 - 6.5. Aerodynamic calculation of furnace
 - 6.6. Test questions
- Chapter 7. Processing and formation processes of glassware
 - 7.1. Methods of glassware forming
 - 7.2. Pressing
 - 7.3. Pressblowing
 - 7.4. Blowing
 - 7.5. Elongation
 - 7.6. Centrifugal formation
 - 7.7. Rolling
 - 7.8. Float-method
 - 7.9. Production of glass fibers and products from them
 - 7.10. Glass electrodes
 - 7.11. Functional coatings
 - 7.12. Test questions
- Chapter 8. Practice
 - 8.1. Practical tasks
 - 8.2. Laboratory practice
- Literature
- Subject index
- Information about the authors

ВСТУП

Сьогодні ринок скла і виробів з нього – є один з найбільш розвинутіших і перспективних. Об'єм потужностей за випуском скляної продукції щорічно зростає. Одним із головних завдань підприємств галузі є досягнення мінімальних витрат на одиницю продукції порівняно зі світовими конкурентами при забезпеченні високої якості продукції, що випускається.

Загальне виробництво скловиробів у світі перевищує 110 мільйонів тон на рік, а їх вартість – більше 105 мільярдів Євро. Лише в Україні в 2016–2017 роках за даними Державної служби статистики України обсяг виробленої та реалізованої на ринку продукції сягнув значення 10 мільярдів гривень. При цьому сумарна продуктивність скловарних печей на вітчизняних склоробних підприємствах сягнула значення в 1 мільйонів тон скломаси на рік.

Основу світової скляної промисловості становлять багатотоннажні виробництва, насамперед, листового і тарного скла. У цих галузях світової скляної промисловості в останні роки спостерігається стійке зростання.

Об'єми промислового виробництва скла завжди щільно пов'язані з розвитком будівельної індустрії, транспорту, виробництва харчових, хімічних, фармацевтичних продуктів. Тому прогноз розвитку скляної промисловості базується на динаміці зростання споживання скловиробів, в основному, цими галузями.

Будівельному комплексу України, що є основним споживачем листового скла (більше 60%), у найближчій і середньостроковій перспективі буде потрібна значна кількість високоякісного скла та продуктів його промислової переробки. Позитивна динаміка споживання скла в цій сфері обумовлена, з одного боку, розширенням об'ємів будівництва, насамперед житлового (до 85%), а з другого боку – необхідністю заміни застосування “старих” вікон в існуючих будинках з метою підвищення їх теплозахисних параметрів. Щорічне зростання потреби будівельної індустрії в матеріалах для застосування (склопакети, плоске, ламіноване, багатошарове скло) становить більше 10%. Відповідно ця потреба буде задовольнятися за рахунок нарощування об'ємів випуску листового скла.

Виробництво скла – це дуже енергоємний процес, і вибір джерел енергії, методів нагрівання та утилізації теплоти є визначальним для розробки конструкції печі, енергоефективності та економічної ефективності процесу. Ті ж фактори визначають екологічну результативність процесу.

Вибір методу скловаріння визначається економічними та технологічними факторами, основні з яких наступні: бажана продуктивність, хімічний склад скла, пов'язані капітальні та поточні витрати протягом тривалості кампанії печі, зокрема ціни на паливо, існуюча інфраструктура. При цьому технологічні та економічні вимоги є визначальними. Важливою частиною поточних витрат є внесок енергоспоживання, і звичайно вибирається найбільш енергоефективна конструкція.

Характерна риса сучасного етапу у виробництві листового флоат-скла в усьому світі – виникнення підгалузі по його промисловій переробці, яка ще зовсім недавно практично була відсутня. Продукцією цієї підгалузі є сонцезахисні тепловідзеркалюючі та низькоемісійні енергозберігаючі стекла з покриттями, стекла із зміцнюючими, захисними, декоративними полімерними покриттями, стекла ламіновані, загартовані, вибухо- і пожежестійкі, куленепробивні, склопакети.

Крім стекол із вибірковою світлопропусканням, фотохромних, поліхромних, варто виділити великі групи наступних матеріалів: функціональні покриття, пористі стекла та ситали.

Покриття на склі, склади та технології яких особливо інтенсивно розвиваються в останнє десятиліття, надають склу специфічні властивості: теплозахисні, антиблікові, з електрообігрівом, зміцнюючі, самоочисні та ін.

Розвиток нанотехнологій змушує по-новому підходити до технології такого матеріалу, як скло. На сьогодні вже з елементами нанотехнології розроблені нелінійно-оптичні нанокompозити на основі оксидних стекол, скловолокно, армоване наноструктурами, покриття з наноструктурованих матеріалів, світлодіоди та інші скломатеріали.

Дуже перспективним серед наноматеріалів є наноструктуровані стекла. Більшість скломатеріалів, особливо розроблених в останій час, є, по суті, нанокompозитами, тому що містять нанорозмірну складову.

Нанопокриття одержують магнетронним, катодним, плазмовим напилюванням, а також методами золь-гель технології, що дозволяє, крім того, виготовляти монолітні стекла. Вихідними матеріалами в золь-гель технології скловидних матеріалів слугують кремнійорганічні сполуки, гідроліз яких дає можливість одержувати зв'язки Si-O-Si, що є основою силікатного покриття або монолітного скла.

Скло в усьому діапазоні температурно-часового інтервалу від розплаву до твердого стану дуже чутливе до зовнішніх впливів на рівні "нано", особливо до різних випромінювань: короткохвильового – рентгенівського, γ -випромінювання (виникають індукційні центри фарбування), УФ-випромінювання (утворюються центри кристалізації у

фотохромних стеклах і ситалах). Використання таких випромінювань дає змогу здійснювати керований синтез наноматеріалів із заданими властивостями.

Загальносвітові тенденції щодо збільшення ефективності склоробного виробництва пов'язані з наступними інноваційними підходами:

1. Максимальне зменшення частки або навіть повна відмова від стадій підготовки та обробки сировинних матеріалів самим підприємством. Це дає змогу суттєвого скорочення витрат на утримання та обслуговування значного парку технологічного обладнання, та обслуговуючого персоналу, а у випадку проектування нового виробництва – на відсутність необхідності відведення значної частини території підприємства під цю ланку технологічного процесу. Провідні світові компанії не лише не закупають чи обробляють сировину самостійно, а, навіть, замовляють готову шихту на спеціалізованих підприємствах.

2. Розвиток сфери організації, збору та постачання вторинної сировини. Високий відсоток використання вторинної сировини (70 % і більше) дає змогу не лише на 30 % знизити витрати енергоносіїв на процес виробництва скла, а та ощадливо ставитись до збереження навколишнього середовища знижуючи викиди CO_2 , SO_2 , NO_x та не засмічуючи природу відпрацьованим склом.

3. Проведення жорсткого контролю процесу варіння скла та формування скловиробів. Залучення новітніх проектів скловарних печей із застосуванням провідних систем автоматизованого контролю процесів варіння, встановлення сучасних високоефективних склоформуєчих машин у виробництві тари та перехід на флоат-процес у виробництві листового скла дає змогу мінімізувати, або, навіть, повністю виключити відсоток браку готових виробів ще на стадії варіння скломаси а також при формуванні скловиробів.

4. Застосування сучасної технології забарвлення скломаси у фідерах замість утримання парку декількох скловарних печей чи постійної організації перефарбування скломаси в одній печі. Відомо, що перехід з одного кольору скла на інший в скловарній печі триває щонайменше декілька діб. При цьому часто виникають проблеми з швидким отриманням заданої кольорової гама, що супроводжується накопиченням значної кількості некондиційного за кольором еркльозу (зливої охолодженої скломаси). Використання ж зазначеної технології дає змогу лише з однієї скловарної печі, в якій організовано варіння безкольорового скла, випускати продукцію зі скла, забарвленого в декілька кольорів. До того ж процес знебарвлення чи перехід на інший колір скломаси у фідері може бути здійснений менше ніж за годину.

5. Залучення нових методів формування скловиробів з новими (покращеними) якістьми. Так, застосування сучасного NNPВ-методу (Narrow-Neck Press Blow) вузькогорлого пресовидування дає змогу не лише отримати більш легку (на 15 %) вузькогорлу тару, тим самим збільшивши кількість виготовлених виробів з одиниці звареної скломаси, але мінімізувати відсоток браку на стадії її формування, підвищити ефективність (виробничу потужність) лінії виробництва та знизити енерговитрати на процес відпалу.

6. Впровадження інтегрованих систем контролю та управління якістю і безпекою продукції та сертифікація виробництва за найжорсткішими світовими стандартами. Так, система якості ISO 9001 та ДСТУ ISO 9001 повністю охоплює всі етапи виробничого процесу від закупівлі та вхідного контролю сировинних матеріалів до умов зберігання та транспортування готової продукції споживачеві. Такий підхід зацікавлює виробника особисто відповідально ставитись до підтримання незмінно високої якості продукції шляхом щорічної сертифікації виробництва, що є передумовою успішного існування та розвитку підприємства в сучасних жорстких умовах конкуренції на ринку.

ГЛАВА 1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАСАДИ ПРОЦЕСІВ СКЛОУТВОРЕННЯ

1.1. Склоподібний стан речовини

Тверді тіла можуть мати, як кристалічну, так і аморфну атомну структуру. Склоподібний стан – одна з форм твердого стану речовини.

Стеклами називають аморфні тверді тіла, що не мають впорядкованої періодичної атомної структури і які характеризуються не чітко визначеною температурою застигання, як у кристалів, а мають температурний інтервал переходу в скловидний стан. Стекла зазвичай одержують швидким переохолодженням рідин або розплавів, незалежно від їх складу, будови та температурної області застигання. У результаті поступового зростання в'язкості рідин чи розплавів стекла набувають механічних властивостей, що притаманні твердим тілам, а також аморфну структуру, причому перехід з рідкого у твердий стан є оборотним.

Фізичні і хімічні властивості речовини в склоподібному аморфному стані звичайно близькі до властивостей кристалічної модифікації тої ж речовини, хоча вони можуть і помітно відрізнятися по деяких характеристиках. Так, склоподібний GeO_2 розчиняється в воді і розчинах лугів, реагує із фтористоводневою та соляною кислотами, тоді як α -модифікація GeO_2 у воді практично не розчинна і дуже повільно розчиняється в розчинах лугів при нагріванні та не реагує із зазначеними кислотами.

Сам термін «переохолоджена застигла рідина» наголошує на тому, що скло перебуває у термодинамічно нерівноважному (метастабільному) стані. Скляні розплави при охолодженні проходять термодинамічну критичну зону (зону можливої кристалізації) і застигають метастабільно як переохолоджені рідини.

Перехід з переохолодженого рідкого в склоподібний аморфний стан відбувається звичайно в досить вузькому температурному інтервалі та супроводжується різкою зміною властивостей, зокрема в'язкості (на 10...15 порядків), температурного коефіцієнта розширення (в 10...100 разів), модулів пружності (в 10...1000 разів), теплоємності, щільності та ін.

Отже, розплав, в'язкість якого в силу особливостей його молекулярної будови дуже велика та при цьому стрімко наростає при охолодженні, атоми або молекули при цьому не в змозі зміститися по відношенню друг до друга так, щоб утворити кристалічні зародки та дати їм розвинути в кристали, тобто перейти в упорядкований стан, як у випадку іонних кристалів або металів, що спонтанно кристалізуються в точці плавлення. У цьому випадку охолодження речовини відбувається

лише з поступовим упорядкуванням розташування тільки сусідніх атомів, тобто зі зміною ближнього порядку.

Процес переходу переохолодженої рідини в склоподібний стан називається склуванням. Слід відмітити, що стекла утворюються тільки при охолодженні розплавів. Вони можуть бути отримані і в результаті процесів полімеризації, а також, наприклад, з розчинів полімерів після видалення розчинника.

Температурний інтервал, у якому відбувається процес склування або зворотний йому процес розм'якшення, називається інтервалом склування та обмежений двома температурами: з боку високих температур T_f , з боку низьких температур T_g (температура склування). 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». Температури верхньої та нижньої границь інтервалу склування залежать від швидкості охолодження рідини – вони тим вище, чим більше ця швидкість.

Незважаючи на розмаїтість стекол, їх структурні та хімічні властивості є специфічними саме для речовин у склоподібному стані.

Існує два теоретичних підходи при розгляді процесів склоутворення. Згідно першому, що був розроблений спочатку для силікатних розплавів, розглядаються особливості атомної будови розплавів і їх хімічні властивості в зв'язку зі схильністю до переходу в скловидний стан. Теорії, що побудовані на основі такого підходу отримали назву структурних. Однак, пізніше було показано, що не тільки силікатні розплави, а і значну кількість речовин різної хімічної природи можна перевести в скловидний стан, якщо застосовувати велику швидкість охолодження. Теорії, які базуються на розгляді саме кінетичного аспекту процесів, що мають місце в розплавах при охолодженні, отримали назву кінетичних теорій.

1.2. Структурні теорії склоутворення

1.2.1. Особливості будови скла

До Д. І. Менделєєва вважали, що всі відомі стекла являють собою певні хімічні сполуки. Д. І. Менделєєв першим припустив, що скло – це складна хімічна система, змінного складу, якийсь «сплав» оксидів, подібний до сплавів металів. При цьому властивості скла в цілому визначаються кількістю та «якістю» оксидів що входять до нього. Так, кожний компонент (оксид), наприклад SiO_2 , B_2O_3 , PbO , Na_2O та ін. надає (привносить) ту або іншу властивість, що буде більш-менш виражена залежно від вмісту цього оксиду.

Підтвердженням цих уявлень є можливість визначення різних фізико-хімічних властивостей стекол розрахунковим методом залежно від хімічного складу, тобто має місце так звана адитивність (додатність) властивостей стекол. Величина показника властивості є сумою величин, що залежать від вмісту в склі компонентів. Такими властивостями є механічні, термічні, оптичні, електричні та інші властивості.

Адитивністю також відрізняються багато властивостей стекол у розплавленому стані, наприклад, в'язкість, поверхневий натяг.

У 20-30 роки ХХ сторіччя були розвинені погляди на структуру скла, що в якісному вигляді широко використовуються і наразі. Так, Тамман запропонував ототожнювати структуру скла зі структурою рідин. Рідкі розплавлені силікати при швидкому охолодженні переходять у склоподібний стан. Це має місце в інтервалі температур $T_f - T_g$, що відповідає в'язкості $10^7 \dots 10^{12}$ Па·с. Швидке зростання в'язкості розплаву не дозволяє атомам і іонам зайняти найбільше енергетично вигідні положення в просторі та утворити зародки майбутньої кристалізації. Схильність до склоутворення мають високов'язкі розплави: силікати, борати та ін. За Тамманом – скло є переохолоджена рідина.

Як розвиток цих поглядів можна розглядати і агрегативну теорію, що була запропонована Ботвинкіним. За нею вище температури скловання T_g у склі існують ускладнені угруповання з молекул – агрегати. Агрегати перебувають у динамічній рівновазі з розплавом. Зі зменшенням температури ступінь агрегації та число агрегатів збільшується (рис.1.1).

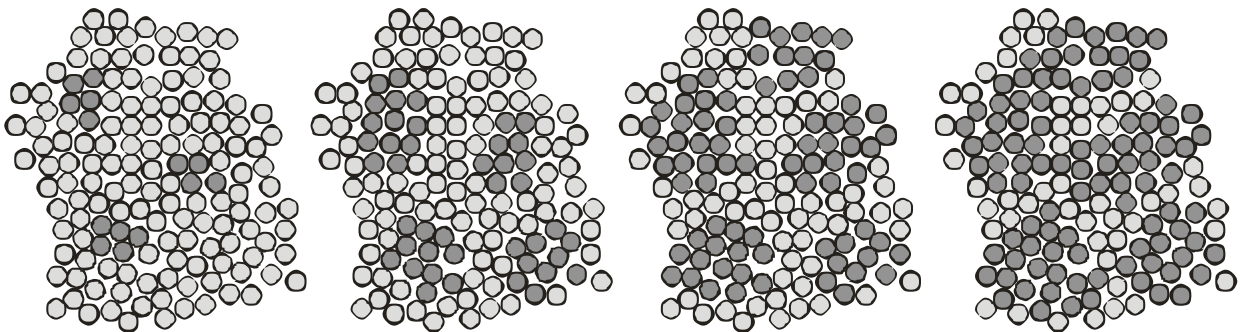


Рис. 1.1. Агрегативна модель структури скла

Молекули, зв'язані в агрегати зазнають тільки коливальні рухи, на відміну від молекул не зв'язаних в агрегати, які можуть здійснювати також і поступальний рух. При охолодженні до T_g ці агрегати зв'язуються в безперервний каркас.

Лебедев запропонував ототожнювати скло з конгломератом дрібних кристаликів відповідних фаз із аморфними перехідними зонами між ними.

Таким чином, за кристалітною теорією скло має впорядковані області, в яких спостерігається ближній і дальній порядок, названі кристалітами. Їхній розмір складає 15...25 Å. У середній частині кристаліти мають найбільш правильну будову. При видаленні від центра до периферії кількість викривлень в структурі зростає з утворенням між кристалітами аморфного прошарку.

За найбільш широко вживаною теорією Захаріасена (структурно-координаційною теорією, теорією безперервної сітки, ближнього порядку) скло побудовано із тривимірної несиметричної та неперіодичної сітки, що близька до того, що ми знаходимо у відповідних кристалах. Скло подібно із кристалом, однак має викривленими всі міжатомні відстані та кути зв'язку. Причому ці викривлення зростають в міру віддалення від будь-якого атома або іона.

Скло за Захаріасеном – свого роду кристал, що позбавлений симетрії та періодичності. Така трохи викривлена решітка повинна мати енергію трохи вище, ніж для правильної решітки, однак різниця невелика, що пояснює стійкість склоподібного стану.

Кварцове скло складається з безперервної просторової сітки, утвореної тетраедрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$, з'єднаними через кисневі іони. Структурний елемент – тетраедр, такий самий, як і в кристалічному кремнеземі.

Для силікатних стекол характерні місткові зв'язки між тетраедрами Si-O-Si, що відрізняються високою міцністю.

Кремнекисневі тетраедри в силікатних стеклах, так як і в кристалічному кремнеземі є правильними і ідентичними поліедрами. Також кути в зв'язках $\angle\text{O-Si-O}$ в тетраедрах і їх довжини $l_{\text{Si-O}}$ є однаковими. Тому можна говорити про наявність в структурі скла ближнього порядку. Проте з'єднання тетраедрів між собою може здійснюватись з відхиленням від ідеального, зі зміною значень кутів $\angle\text{Si-O-Si}$ в деяких межах, тому можна говорити про відсутність в склі дальнього порядку.

У кристалічному кремнеземі тетраедри орієнтовані з чіткою закономірністю. Кути $\angle\text{Si-O-Si}$ є постійними. Тому можна говорити про наявність у структурі кристалічного кремнезему не тільки ближнього, а і дальнього порядку.

На рис. 1.2 схематично показані можливості зміни конформації для двох зв'язаних між собою тетраедрів $[\text{SiO}_4]$. Інші з'єднання таких тетраедрів ведуть до утворення просторової сітки з випадковим розподілом всіх можливих конфігурацій.

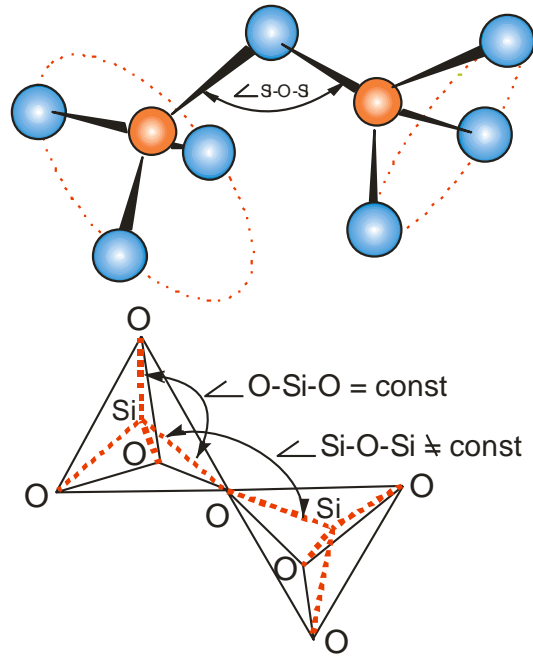


Рис. 1.2. Зв'язок між тетраедрами $[\text{SiO}_4]$ в структурі кварцового скла

Залежно від величини валентного кута α між зв'язками місткового кисневого атома існує як завгодно велика кількість таких моделей структури. Згідно з експериментальними даними, для скловидного SiO_2 валентні кути $\angle \text{Si-O-Si}$ можуть мінятися від 120° до 180° з максимумом функції розподілу при 150° .

На рис. 1.3 схематично показане правильне розташування тетраедрів у кристалічному кремнеземі та досить довільне у кварцовому склі. У кварцовому склі, як і в кристалічному кремнеземі, присутні тільки міцні місткові зв'язки Si-O-Si. Тому це скло дуже тугоплавке.

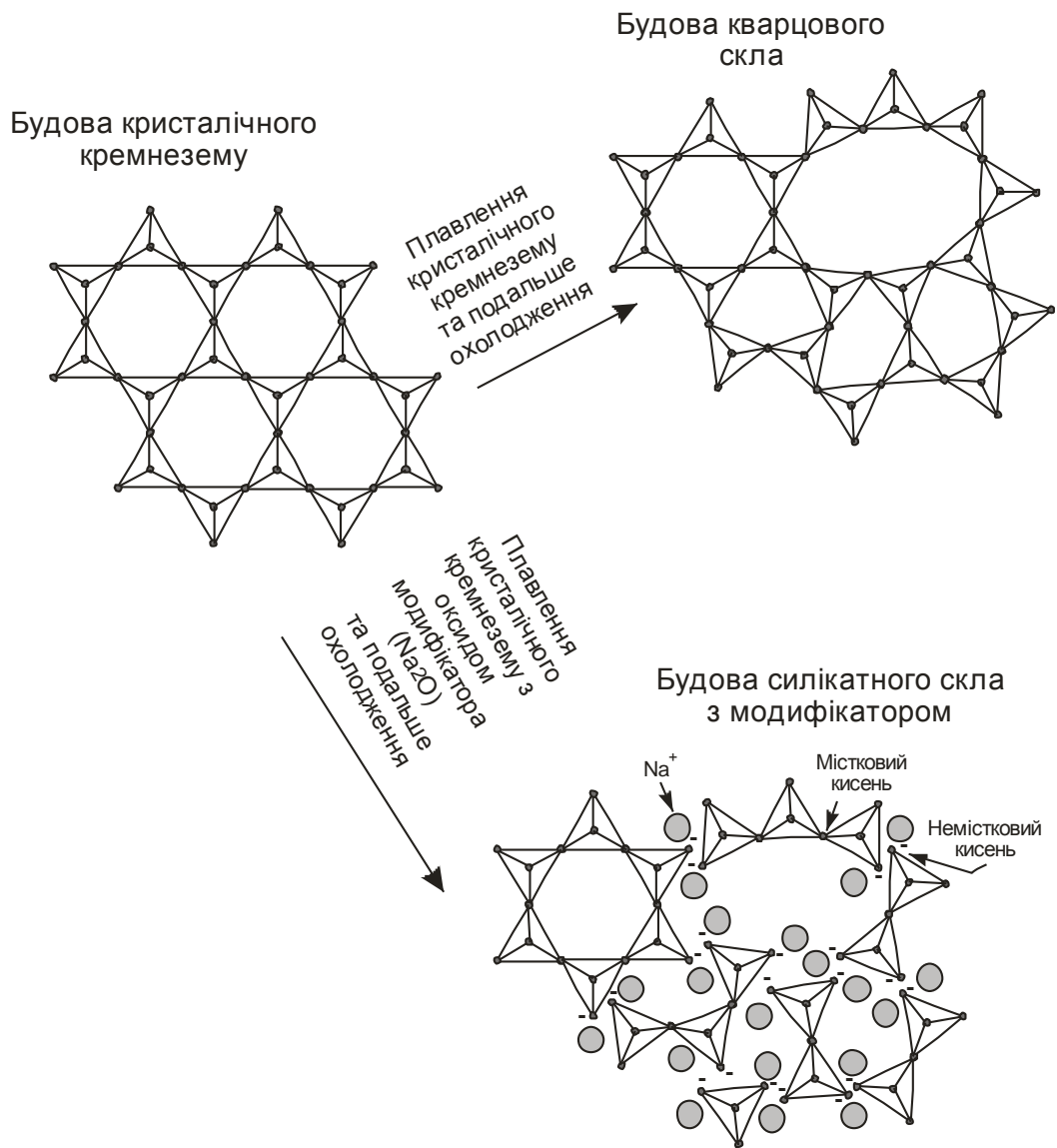
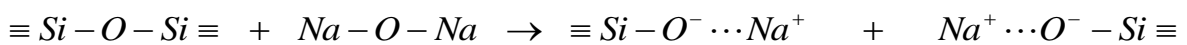


Рис. 1.3. Структура скла за Захаріасеном

У стеклах більш складного складу, наприклад тих, що вміщують лужні або лужноземельні метали, має місце істотна зміна структури. Введення іонів металів супроводжується введенням еквівалентної кількості кисневих іонів. Наприклад (для оксиду натрію) разом з 2 катіонами Na⁺ вводиться один аніон кисню O²⁻. Ці катіони, що вводяться у вигляді оксидів, приводять до хімічної деполімеризації безперервної тривимірної сітки кварцового скла. Сітка фрагментується з розривом місткових зв'язків Si-O-Si за наступною схемою:



Катіони металів розташовуються в порожнечах між тетраедрами так, щоб статистично зрівноважити негативні заряди, що з'являються, на кисневих іонах. Такі оксиди катіонів, які «модифікують» сітку Захаріасен назвав модифікаторами (на відміну від оксидів, що самостійно дають скло – склоутворювачів). Для стабільності сітки бажано для іонів модифікаторів мати великий розмір і малий заряд.

Таким чином, при переході від кварцового скла до багатокомпонентних стекол їх структура повинна змінюватися. У простих лужних силікатах така зміна структури щонайкраще може бути охарактеризована зміною відношення кількості атомів кисню до кількості атомів кремнію. В оксиді кремнію SiO_2 відношення O/Si дорівнює 2; тому кожний атом кисню повинен брати участь в утворенні двох кремній-кисневих тетраедрів, зв'язаних у такий спосіб у нескінченну тривимірну просторову ґратку. При введенні лужного оксиду, наприклад Na_2O , іони Na^+ заповнюють порожнечі, наявні в структурі.

Кисень, що вводиться із цим оксидом, приводить до збільшення відношення O/Si з розривом силоксанового зв'язку між тетраедрами. В цих місцях іони кисню будуть зв'язані тільки з одним іоном кремнію. При подальшому введенні Na_2O відбувається все більше руйнування просторової структури, поки, нарешті, при відношенні O/Si, рівному 4, будуть існувати тільки окремі іони $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Стабільні стекла в цьому випадку отримати вже не вдається. Перехід від одного типу до іншого є поступовим.

Легкість утворення стекол з розплаву і їхня стабільність безперервно змінюються зі зміною відношення O/Si, але, загалом, якщо це відношення стає рівним 3 або більше, скло вдається одержати тільки за допомогою спеціальних заходів, а його стабільність мала. У більшості легкоплавких і в той же час досить стабільних стекол відношення O/Si становить близько 2,5.

За Захаріасеном до склоутворювачів відносять оксиди, що утворюють стекла при охолодженні їхніх розплавів з утворенням безперервних тривимірних хаотичних сіток. До таких оксидів відносять SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 і As_2O_3 . Стекла на їх основі побудовані з тетраедрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{GeO}_4]^{4-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ і $[\text{AsO}_4]^{3-}$.

Оксиди-модифікатори самі не здатні створювати суцільну сітку, але їхня дія, зводиться звичайно до ослаблення структурної сітки скла. Оксид натрію – характерний приклад таких оксидів. При його введенні в кварцове скло утвориться натрієвосилікатне скло, що супроводжується відповідними структурними змінами.

Такі лужноземельні оксиди, як MgO , CaO і BaO , теж діють як оксиди, що розривають безперервну структурну силікатну сітку: металеві

катіони займають міжвузля, а іони кисню входять до складу скла та утворюють зв'язки з кремнієм. У випадку двовалентних катіонів (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) одному катіону повинна відповідати пара незв'язаних іонів кисню, тоді як у випадку одновалентних катіонів (Li^+ , Na^+ , K^+) на кожну пару незв'язаних іонів кисню доводяться два катіони.

Проміжне положення між модифікаторами і склоутворювачами займають так звані проміжні оксиди, що самі звичайно не здатні утворювати скло, але які беруть участь у створенні сітки скла разом з іншими оксидами. Оксид алюмінію — приклад проміжного оксиду. В кристалах іон алюмінію може знаходитись в тетраедричній $[AlO_4]^{5-}$ або октаедричній $[AlO_6]^{9-}$ координації. Оскільки іон алюмінію має менший ніж у іона кремнію заряд при утворенні безперервного тривимірного каркасу для електричної рівноваги необхідний додатковий позитивний заряд. Цій вимозі задовольняє наявність одного іона лужного металу на тетраедр $[AlO_4]^{5-}$.

Розвиток сучасних методів досліджень дали змогу поглибити уявлення про структуру скла. Наразі переважають погляди, що скло не можна вважати настільки гомогенним у субмікроскопічному масштабі, як це передбачається теорією неупорядкованої сітки.

Такі мікрообласті не мають поверхонь поділу фаз. Вони є невід'ємною частиною структури складного однофазного скловидного силікату, але концентрація компонентів-модифікаторів у них вище або нижче середньо статистичної.

Доцільно розрізняти фізичну (структурну) і хімічну неоднорідності (мікрогетерогенності). Фізична (структурна) неоднорідність – це наявність у склі зон як з аморфною, так і з кристалічною будовою. Хімічний склад по всьому об'єму є однаковим, але структура в різних областях відрізняється. Однокомпонентні стекла можуть мати тільки структурну неоднорідність.

У двох- і взагалі багатокомпонентних стеклах на мікрорівні може не спостерігається сталості хімічного складу по всьому об'єму, тобто склад стає функцією просторової координати. У цьому випадку має місце так звана хімічна неоднорідність. На рис. 1.4 показані обидва види мікрогетерогенності.

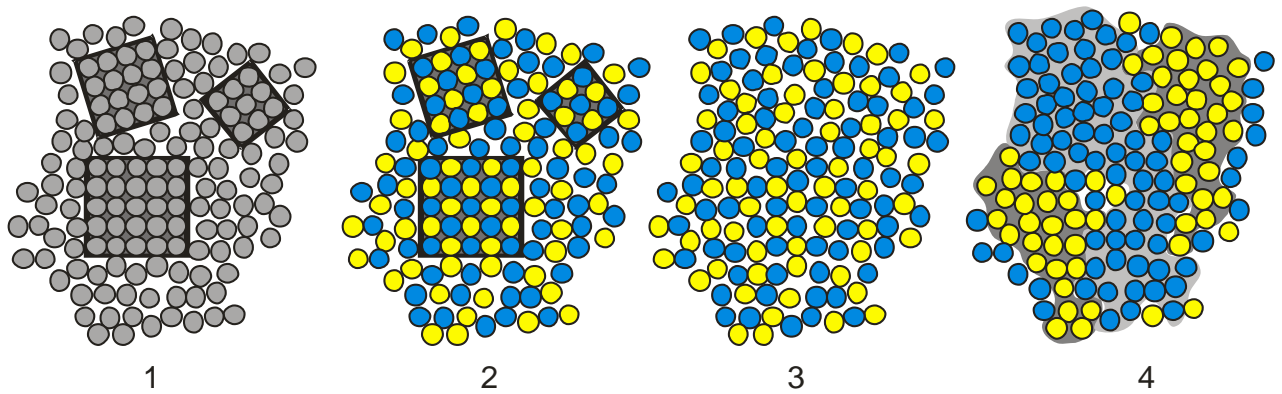


Рис. 1.4. Фізична та хімічна мікрогетерогенність

1. Фізична мікрогетерогенність в однокомпонентному склі;
2. Фізична мікрогетерогенність у двокомпонентному склі;
3. Відсутність мікрогетерогенності у двокомпонентному склі;
4. Хімічна мікрогетерогенність у двокомпонентному склі.

1.2.2. Критерії склоутворення

Всі розглянуті вище теорії мали на меті описати будову скла. Однак виникає закономірне питання: чому одні речовини здатні переходити в склоподібний стан, а інші – ні? Тому, з врахуванням цих теорій, був запропонований ряд так званих критеріїв склоутворення, як міри здатності речовини переходити в склоподібний стан. Перш за все ці критерії враховують:

- геометричне розташування атомів;
- природу зв'язку;
- міцність зв'язку.

Гольдшмідт (1926), першим зробив спробу встановити загальні риси склоутворюючих оксидів. Він висловив припущення про те, що здатність оксиду утворювати скло можна зв'язати з тим, яким способом іони кисню розташовуються навколо катіона та утворюють елементарну комірку кристалічної ґратки. У сталій кристалічній структурі число аніонів, що безпосередньо оточують катіон (координаційне число), визначається відносними розмірами аніона та катіона. Геометрично можна показати, що для оксиду M_xO_y координаційне число катіонів M дорівнює 4, якщо відношення радіусів лежить у межах $0,225...0,414$. У цьому випадку атоми кисню займають вершини чотиригранника навколо катіона, що перебуває в центрі. Як показав Гольдшмідт, ряд склоутворюючих оксидів, включаючи SiO_2 , GeO_2 і P_2O_5 , утворюють у кристалічному стані чотиригранники. Тому він і запропонував вважати цю особливість критерієм здатності до склоутворення.

Слабкою ланкою цієї теорії є наступне. Відношення радіусів цілком визначає структуру тільки в «чисто» іонних сполуках (геометричні міркування). В склоутворюючих оксидах зв'язки частково ковалентні. Тому число атомів кисню, що оточують катіон також визначається числом і спрямованістю частково ковалентних зв'язків М-О. Крім цього Гольдшмідт, керуючись геометричними міркуваннями, передбачав можливість одержання стекол з нітридів і карбідів. Однак, в дійсності цього зробити не вдалося.

Підсумовуючи умови за яких за Захаріасеном речовина може переходити в скловидний стан можна констатувати, що для цього потрібно, щоб при утворенні оксидом M_xO_y скла повинні дотримуватися наступні умови:

- структура вихідної речовини була побудована з кристалохімічних трикутників або тетраєдрів (найчастіше $[SiO_4]^{4-}$); число атомів кисню, що оточують М, повинне бути малим;
- зв'язок між структурними поліедрами здійснюється тільки через їх вершини, але не через ребра або грані;
- переважна більшість атомів кисню утворює тільки місткові зв'язки типу Si-O-Si.

Оксиди M_2O і MO не задовольняють умовам Захаріасена. Для оксидів M_2O_3 це можливо, якщо атоми кисню утворюють трикутники навколо всякого атома М. Для оксидів MO_2 і M_2O_5 вони повинні утворювати навколо всякого атома М чотиригранники.

В ряді інших критеріїв, наприклад критерію Смекала, за основу взяті уявлення про природу хімічного зв'язку в речовинах, що можуть утворювати скло. Так, необхідною передумовою є наявність в них не чисто іонних або ковалентних зв'язків, а зв'язків “змішанного” іонно-ковалентного типу, напрям і довжина яких може варіюватися в достатньо широких межах. Це робить можливим формування при охолодженні розплаву безперервної тривимірної хаотичної сітки.

Склоутворюючі речовини зі змішаним зв'язком Смекал поділяє на три класи:

- а) неорганічні сполуки SiO_2 , B_2O_3 (зв'язки іонно-ковалентні);
- б) елементи, що мають ланцюжкові структури з ковалентними зв'язками усередині ланцюжків і ван-дер-ваальсовські між ними, наприклад Se, S;
- в) органічні сполуки, що складаються з великих молекул з ковалентними зв'язками в молекулах і ван-дер-ваальсовськими зв'язками між ними.

Подальший розвиток ідеї Смекала набули в роботах Стенворта, який здійснив спробу дати кількісну оцінку здатності речовин до

склоутворення. Для цього він використав поняття електронегативностей атомів, що було запропоновано Полінгом. За Стенвортом ймовірність склоутворення залежить від різниці електронегативностей атомів, що складають оксиди: $|X_A - X_B|$.

Таблиця 1.1. Значення електронегативностей для найбільш типових елементів стекол

1 група		2 група		3 група	
B	2,0	Be	1,5	Mg	1,2
Si	1,8	Al	1,5	Ca	1,0
P	2,1	Ti	1,6	Sr	1,0
Ge	1,8	Zr	1,6	Ba	0,9
As	2,0			Li	1,0
Sb	1,8				

Найбільша ймовірність склоутворення спостерігається при відносно невеликій різниці в електронегативностях атомів, що складають оксиди (рис. 1.5). Так, наприклад, у випадку типового склоутворюючого оксиду SiO_2 електронегативність кисню складає 3,5, кремнію 1,8 (табл. 1.1). Різниця дорівнює 1,7, що відповідає 50 % ступеню іонності зв'язку. Таким чином, елементи 1-ї групи можуть бути склоутворювачами, 3-ї – тільки модифікаторами.

Слабке місце теорії – електронегативність Sb така ж сама, як і Si, але з Sb_2O_3 важко отримати скло. Також електронегативність Sn, така як у Si, але SnO_2 взагалі не дає скло.

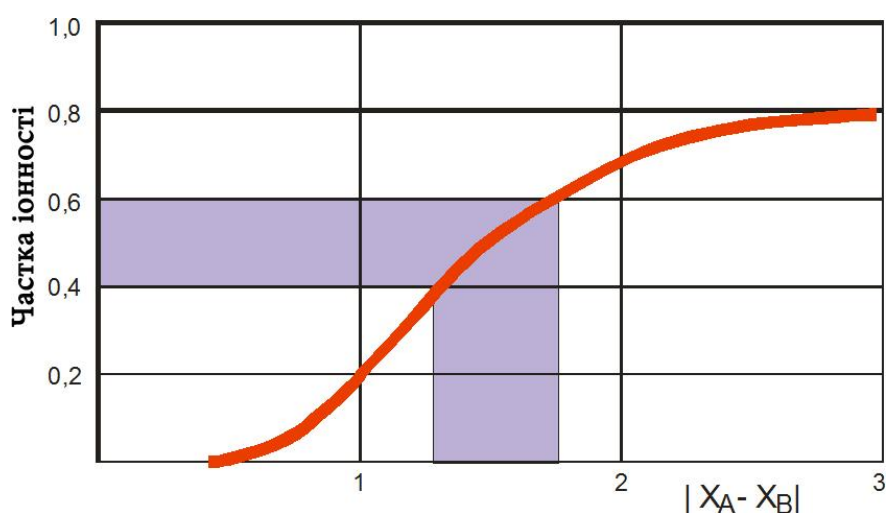


Рис. 1.5. Умови утворення склоподібного стану за Стенвортом

Сан запропонував свій критерій, що характеризує здатність катіона відігравати роль склоутворювача, модифікатора або проміжну роль, а саме – міцність одинарного зв'язку катіон-кисень (В). Під міцністю зв'язку розуміють енергію дисоціації грам-атома катіона, що поділена на координаційне число цього катіона (табл. 1.2).

Таблиця 1.2. Міцність одинарного зв'язку катіон-кисень

Елемент	B	Si	Al	P	Zr	Ti	Pb	Al	Cd	Sn	Pb	Mg	Li	Na
Координаційне число	3	4	4	4	4	6	2	6	2	6	6	6	4	6
В, ккал/моль	119	106	101-79	111-88	81	73	73	53-67	60	46	39	37	36	20
	Склоутворювачі				Проміжні				Модифікатори					

З термохімічних даних Сан розрахував міцність зв'язків в різних оксидах і показав, що для оксидів-склоутворювачів характерними є зв'язки високої міцності. Він вважав, що чим міцніше зв'язок, тим більше утруднена їхня перебудова для того, щоб почалася кристалізація.

Для катіонів з високою валентністю і низькими координаційними числами ця величина є значної, і ті з оксидів, у яких сила зв'язку перевищує ~ 80 ккал/моль, дійсно утворюють однокомпонентні стекла. Оксиди із силою зв'язку менш ~ 60 ккал/моль не беруть участь у побудові просторової решітки і *модифікаторами*. Оксиди проміжної групи самі по собі не утворюють скло, але можуть входити в просторову сітку в багатокомпонентних стеклах.

Роусон модифікував критерій Сана і показав, що можна зв'язувати склоутворюючу здатність оксиду з міцністю зв'язку, але при цьому варто брати до уваги і термічну енергію, необхідну для їхнього розриву. Мірою цієї здатності служить ентропійний фактор, відповідно до якого критерій Роусона приймає вид: $V/T_{пл}$ (табл. 1.3)

Таблиця 1.3. Міцність одинарного зв'язку катіон – кисень (за Роусоном)

Оксид	Міцність зв'язку В-О, ккал/моль	$T_{пл}$, °C	$V/T_{пл}$
B_2O_3	119	723	0,164
SiO_2	106	1993	0,053
P_2O_5	111	843	0,131
MgO	37	2913	0,013

Велике значення критерію Роусона для оксиду бору підтверджує той факт, що після плавлення його надзвичайно складно закристалізувати.

Такий підхід Роусона виявився ще більш плідний при аналізі здатності склоутворення в бінарній і, взагалі, у багатокомпонентних системах. Тут роль температури плавлення відіграє температура ліквідусу для відповідного складу. Чим нижче температура ліквідусу, тим вище схильність до склоутворення. Роусон показав, що область склоутворення часто є областю з низькою температурою ліквідусу. Існують навіть системи, у яких жоден компонент окремо не дає скловидного стану, але в подвійній системі для певних складів скло утвориться, наприклад система $CaO-Al_2O_3$. Роусон назвав це явище «ефектом температури ліквідусу».

Таким чином, на утворення скла впливає тугоплавкість речовини. Виявилось неможливим, за традиційною технологією, одержати стекла з простих речовин або більш складних сполук, що мають досить високу температуру плавлення.

Одним з останніх за часом є критерій Вінтер-Кляйн, до розробки якого була залучена теорія хімічного зв'язку. За її думкою, в утворенні зв'язків у сітці скла відіграють роль тільки зовнішні електрони, тобто здатність до склоутворення є періодична функція залежно від положення елемента в таблиці Менделєєва.

Основні положення, що покладені в основу цього критерію зводиться до наступного:

- здатність до склоутворення є періодичною функцією елемента;
- елементи основної підгрупи VI групи таблиці Менделєєва здатні утворювати прості стекла, наприклад O, S, Se, Te;
- ці елементи здатні давати стекла і при утворенні сполук один з одним, наприклад SeS, SO_2 і т.д.;
- ці елементи VI групи утворюють бінарні стекла з елементами III групи – B, Al та IV групи – C, Si, Ge і V групи – P, As;
- в деяких випадках роль елементів VI групи можуть виконувати елементи VII групи – F, Cl, Br, J.

1.3. Кінетичні теорії склоутворення

Перелічені вище критерії вказують на те: чи можливим є для тієї або іншої речовини утворення скловидної фази. Проте, здатність різних речовин до склоутворення розглядалася в структурних теоріях за умови досить повільного проведення процесу охолодження. За сучасними уявленнями будь-яка речовина здатна переходити в скловидний стан при швидкому або надшвидкому охолодженні. Таким чином, вирішальним при постановці питання про утворення з розплаву скловидної фази, або навпаки, кристалічної фази, тобто фази з регулярним розташуванням в ній структурних елементів – атомів, є швидкість охолодження, від якої залежить запобігання розвитку процесу кристалізації речовини.

Основи теорії кінетики утворення нової фази закладена роботами Д. Гіббса, М. Фольмера, Я. Френкеля та інших авторів. Застигання розплаву відбувається не відразу у всьому його об'ємі. Кристалізація починається з певних центрів, а зростання кристалів відбувається шляхом відкладення матеріалу на первинних дрібних кристаликах, або зародках. Тому розрізняють дві стадії процесу кристалізації: утворення зародків (нуклеація) і ріст кристалів. На першій стадії відбувається утворення здатних до подальшого зростання субмікроскопічних зародків. На другій – подальший ріст і перетворення зародків у макроскопічні кристали, що мають характерну форму.

Зародкоутворення може бути гомогенним або гетерогенним. При гомогенному зародкоутворенні має місце фазовий перехід при відсутності сторонніх границь поділу, тобто зародки виникають всередині розплаву завдяки місцевим флуктуаціям густини та кінетичної енергії у рідкій фазі. Ймовірність гомогенного зародкоутворення тим більша, чим більший ступінь переохолодження розплаву. Перші крихітні зародки мають той же склад, що та кристали, які будуть формуватися з них. При гетерогенному зародкоутворенні центри кристалізації можуть мати зовсім інший хімічний склад, ніж кристали, і кристалізація може проходити за участю сторонніх поверхонь розділу (наприклад, на стінках реакторів).

При утворенні нової кристалічної фази (зародків) у маточній фазі (розплаві) вільна енергія системи спочатку зростає, тобто існує певний енергетичний бар'єр, котрий і заважає зародкоутворенню.

Існують дві причини зміни вільної енергії при зародкоутворенні:
перша – зменшення вільної енергії внаслідок застигання розплаву, ΔG_v ;

друга – збільшення вільної енергії внаслідок утворення поверхні між зародком і маточною фазою, завдяки чому вільна енергія зростає на величину поверхневої енергії цієї новоутвореної границі поділу, ΔG_s .

Таким чином, існують два протидіючі фактори, від яких залежить результуюча зміна вільної енергії ΔG . Наближено цю величину при утворенні в розплаві сферичного зародку твердої фази з радіусом r можна записати у вигляді:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta q_v + 4 \pi r^2 \sigma, \quad (1.1)$$

де Δq_v — зміна вільної енергії в одиничному об'ємі, обумовлена переходом однієї фази в іншу, σ — міжфазна енергія границі поділу кристал — розплав.

Оскільки значення Δq_v є негативним при температурах нижче температури плавлення кристалу, то складові загальної зміни вільної енергії мають протилежні знаки. Аналіз рівняння показує, що коли величина r мала, переважає додатній член правої частини рівняння, але зі збільшенням радіусу зародка вже переважатиме від'ємний член (рис. 1.6).

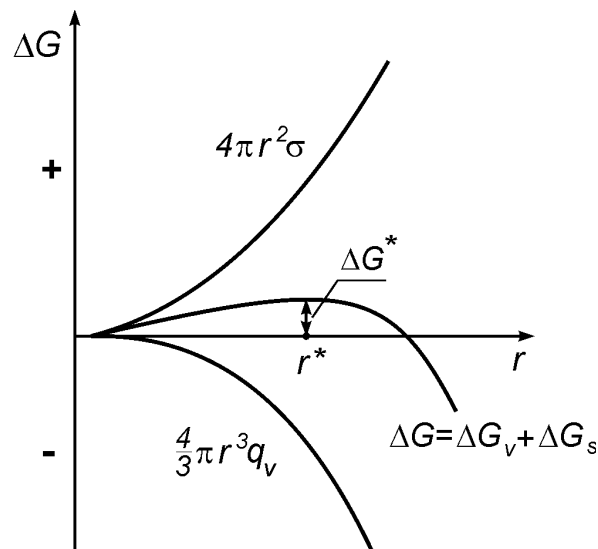


Рис. 1.6. Залежність вільної енергії утворення зародку ΔG від величини зародку r ($T < T_m$)

Таким чином, коли радіус досягне певної критичної величини, починає переважати внесок об'ємної енергії, і подальше зростання зародку призводить до зменшення величини вільної енергії, тобто система стає все більш стабільною. Критичний радіус зародку r^* відповідає максимуму на кривій ΔG , тобто умові:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \tau} \right)_{r=r^*} = 0. \quad (1.2)$$

Підставивши цю величину в попереднє рівняння одержимо:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta q_v}. \quad (1.3)$$

Зародок менше цієї величини є нестабільним і розчиняється знову, тому що його збільшення пов'язано з підвищенням вільної енергії. При перевищенні ж критичного радіусу зародок стає стабільним і здатним до зростання, тому що при цьому має місце зменшення вільної енергії. Це відповідає максимальній зміні вільної енергії ΔG^* , що має вигляд:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta q_v)^2}. \quad (1.4)$$

Швидкість утворення зародків (число зародків, що утворюються в одиницю часу) також можна обрахувати на основі термодинамічних міркувань. Як відомо, згідно статистики Больцмана число частинок в системі, що мають енергію E_A , пропорційно величині $\exp(-E_A/kT)$. У випадку зародкоутворення за енергію E_A слід прийняти величину ΔG^* . Тоді швидкість гомогенного зародкоутворення I складає:

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad (1.5)$$

де A – константа.

Цей вираз не враховує впливу швидкості дифузії, але у в'язкій рідині енергія активації дифузії через міжфазну границю може стати головною перешкодою на шляху зародкоутворення. В зв'язку з цим швидкість гомогенного зародкоутворення є пропорційною не тільки ймовірності, з якою утворюються здатні до подальшого росту зародки критичного радіусу r^* . Для більш точних обрахунків необхідно брати до уваги і ймовірність переходу атомів із розплаву до зародку, тобто ймовірність

подолання енергетичного бар'єру процесу дифузії. При врахуванні цієї обставини I буде складати:

$$I = A \exp \left[-\frac{(\Delta G^* + \Delta G_D)}{kT} \right], \quad (1.6)$$

де ΔG_D – енергія активації дифузії.

Графік цієї функції має характерний дзвіноподібний вигляд з чітко вираженим максимумом (рис. 1.7). Її екстремальний характер обумовлений тим, що з одного боку зі зниженням температури робота утворення зародків (максимальна енергія активації зародкоутворення) зменшується і, таким чином, швидкість їх утворення збільшується. З іншого боку внаслідок підвищення в'язкості дифузія уповільнюється, що призводить до гальмування процесу утворення зародків.

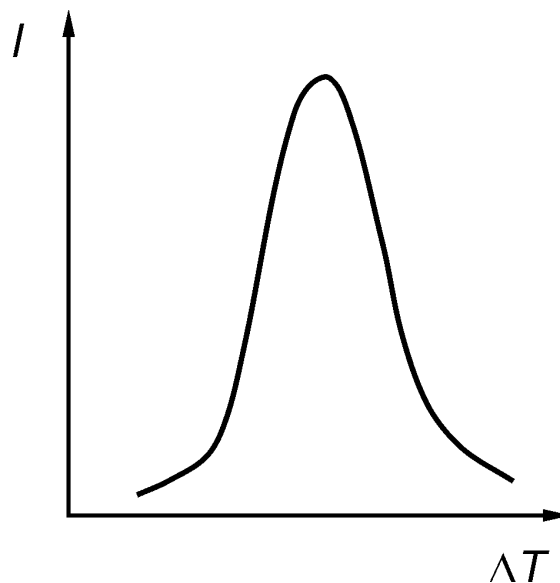


Рис. 1.7. Залежність швидкості утворення зародків I від величини переохолодження ΔT

Характер гетерогенного утворення зародків у пересиченому розчині або переохоложеному розплаві, що має місце на поверхні колоїдних включень, внутрішньої стінки посудини та т.п., обумовлений міжатомними силами взаємодії між частинками нової фази і підложки. Утворення

зародків нової фази на поверхні чужорідних включень буде більш енергетично вигідним порівняно з гомогенним зародкоутворенням у випадку якщо міжатомна взаємодія між частинками нової фази і підложки буде більшою ніж в об'ємі розплаву. Це відповідає термодинамічній умові $\Delta G^*_{(гетерогенне)} < \Delta G^*_{(гомогенне)}$.

Енергія взаємодії двох фаз характеризується величиною крайового кута змочування θ у точці контакту поверхня — розплав — відкладення (рис. 1.8). Для розрахунку можна використати відоме рівняння Юнга, що пов'язує величину крайового кута θ з величинами питомих поверхневих енергій σ на відповідних міжфазних границях:

$$\sigma_{розплав/зародок} \cos \theta = \sigma_{зародок/підложка} - \sigma_{розплав/підложка}.$$

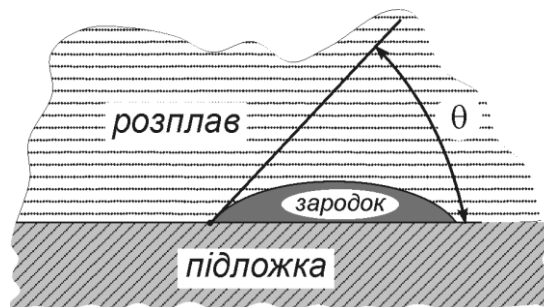


Рис. 1.8. Гетерогенне утворення зародків із розплаву на підложці

Виконавши нескладні перетворення одержимо:

$$\Delta G^*_{(гетерогенне)} = \Delta G^* f(\theta), \quad (1.7)$$

де $f(\theta) = 1/4(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2$.

З аналізу цих рівнянь видно, що коли крайовий кут $\theta = 180^\circ$, тобто коли підложка не змочується зародковою фазою, то значення тригонометричної функції $f(\theta) = 1$ і робота утворення зародків $\Delta G^*_{(гетерогенне)}$ є точно такою, як і у випадку гомогенного зародкоутворення. В цьому випадку підложка не має каталітичного впливу на процес утворення зародків. В той же час, коли має місце добре змочування

підложки зародковою фазою і крайовий кут є малим $\theta \rightarrow 0^\circ$, то функція $f(\theta)$ і разом з нею і ΔG^* (гетерогенне) теж будуть близькими до нуля і енергетично більш вигідним стає гетерогенне зародкоутворення.

Величину швидкості гетерогенного утворення зародків можна записати наступним чином:

$$I = A' \exp \left[-\frac{\Delta G^* f(\theta)}{kT} \right]. \quad (1.8)$$

Якщо врахувати енергію активації дифузії, рівняння перетвориться в:

$$I = A' \exp \left[-\frac{\Delta G^* f(\theta) + \Delta G_D}{kT} \right]. \quad (1.9)$$

На другій стадії процесу кристалізації відбувається зростання зародкових кристалів і утворення на їх основі мікрокристалів. Проста загальна модель може бути побудована на основі міркувань, що подібні до наведених вище для швидкості нуклеації. Ріст кристалів обумовлений двома процесами: утворення на поверхні зародків двовимірних центрів кристалізації та міграції до них атомів речовини, що кристалізується. Тому для лінійної швидкості росту кристалів I' одержимо вираз:

$$I' = A'' \exp \left[-\frac{\Delta G^{**} + \Delta G_D}{kT} \right], \quad (1.10)$$

де ΔG^{**} — вільна енергія утворення двовимірних центрів кристалізації.

Відповідно до молекулярної моделі в'язкої течії плинність та в'язкість рідких фаз теж мають експоненційну температурну залежність $1/\eta = A \exp(-E_A/kT)$. Тому для наближених розрахунків було запропоновано наступну просту емпіричну формулу, яка ґрунтується на тому, що лінійна швидкість росту кристалів I' повинна бути пропорційна плинності або обернено пропорційна в'язкості скла:

$$I = \frac{K}{\eta} (T_L - T), \quad (1.11)$$

де T_L — температура плавлення, T — температура, при якій відбувається ріст зародків, η — в'язкість, K — константа.

Умови утворення скла з розплаву можна пояснити на підставі рисунку 1.9, на якому представлені швидкості утворення зародків і лінійна швидкість росту кристалів як функції переохолодження.

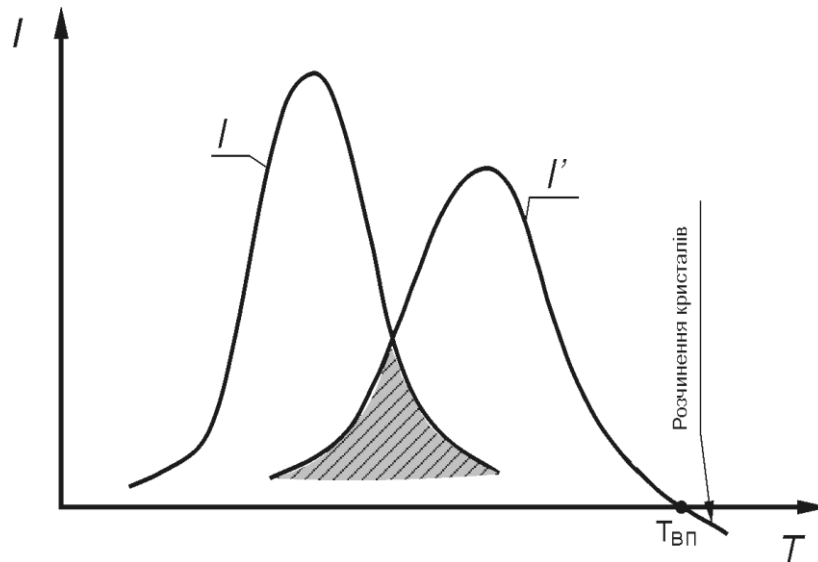


Рис. 1.9. Кінетика кристалізації склоутворюючих розплавів

Нижче температури плавлення розплав знаходиться в метастабільному стані, однак протягом деякого температурного інтервалу зародки кристалізації не виникають. Тільки при досягненні досить значного переохолодження починається гомогенне утворення зародків. Швидкість цього процесу зростає зі зниженням температури і потім падає в зв'язку зі збільшенням в'язкості розплаву. В той же час крива росту кристалів теж має максимум, але вона починається вже при безкінечно малих переохолодженнях внаслідок малої в'язкості розплаву при цих температурах. Таким чином, гомогенне утворення зародків кристалів і подальше їх зростання можливе тільки в зоні, де площі під кривими перекривають одна одну (заштрихована область). Тому чим більше рознесені максимуми кривих, тим більш високоякісне скло буде отримано.

1.4. Контрольні завдання та запитання

1. Назвіть основні ознаки скловидного стану матерії.
2. В чому полягає гіпотеза Менделєєва про будову скла?
3. В чому полягає гіпотеза Лебедева про будову скла?

4. Поясніть чому теорія Захаріасена може називатися структурно-координаційною, безперервної сітки, ближнього порядку?
5. Якими є основні тези теорії Захаріасена?
6. В чому полягає суть фізичної і хімічної мікрогетерогенності?
7. Як можна оцінити здатність речовини до утворення склоподібного стану за теорією Смекала і Стентворта?
8. Як можна оцінити здатність речовини до утворення склоподібного стану за теорією Сана і Роусона?
9. Що є причиною можливості утворення склоподібного стану за теорією Вінтер-Кляйн?
10. Які принципи термодинаміки покладені в основу кінетичних теорій склоутворення?

ГЛАВА 2. ВЛАСТИВОСТІ СКЛОУТВОРЮЮЧИХ РОЗПЛАВІВ

2.1. В'язкість

Найважливішими характеристиками розплавленого скла є в'язкість та поверхневий натяг. Саме залежність в'язкості від температури є основним фактором, що визначає легкість склоутворення в розплавах різного складу. Висока в'язкість розплаву перешкоджає перебігу процесів перегрупування атомів і, внаслідок цього, формування кристалічної структури.

З іншого боку, такі важливі технологічні властивості, як легкість виділення пухирів з розплавленої скломаси, температурний інтервал формування виробів зі скла, та деякі інші властивості теж визначаються в'язкістю.

За визначенням *в'язкість* – це міра опору рідких тіл деформації зсуву. При такому зсуві паралельні шари в потоці рідини переміщуються один відносно іншого. Для того, щоб підтримувати такий рух необхідно прикладати деяку силу.

Течія рідини описується законом Ньютона:

$$F = \eta \cdot S \cdot \left(\frac{du}{dx} \right). \quad (2.1)$$

Сила внутрішнього тертя F , що за величиною дорівнює, але протилежна за напрямком прикладеній ззовні сили, пропорційна площі шару рідини s , до якого прикладена ця сила і градієнту швидкості руху du/dx між паралельними шарами рідини. Коефіцієнт пропорційності η є коефіцієнтом динамічної в'язкості. Його розмірність у системі СІ – [Па·с], або, що є те ж саме, – $\left[\frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}} \right]$.

За своєю природою в'язка течія обумовлена процесами *самодифузії* – переносом маси речовини внаслідок теплового руху атомів чи молекул. При прикладенні напруги потенційний бар'єр переміщення у відповідному напрямку знижується, а в протилежному – підвищується. Тому, в'язка течія – це термічно активований процес і залежність плинності (величини, оберненої в'язкості) від температури, так само як швидкості звичайних хімічних реакцій, має характерний експоненціальний вигляд:

$$\frac{1}{\eta} = A \cdot \exp \left(- \frac{E}{R \cdot T} \right), \quad (2.2)$$

де A – коефіцієнт, що порівняно мало залежить від температури;
 E – енергія активації;
 R – універсальна газова стала;
 T – абсолютна температура.

У технології скла доводиться брати до уваги зміну в'язкості в дуже широких межах. Тому на практиці значення в'язкості представляють у логарифмічному вигляді.

Для розробки температурного режиму варіння, вироблення, формування, відпалу, загартування та інше, завжди було б бажано експериментальним шляхом побудувати температурно-в'язкісну криву по множині точок, отриманих експериментальним шляхом за допомогою так званих візкозиметричних досліджень. Але це не завжди буває можливим. При спрощеному підході можна обмежитися так званими характеристичними температурами. Це температури, при яких в'язкість досягає деяких реперних значень.

Значення в'язкості, що відповідають деяким найбільш важливим для технології скла та для лабораторних досліджень температурам, наведені в табл. 2.1 та на рис. 2.1. Для порівняння наведемо, що для звичайних малов'язких рідин (вода, металеві розплави) $\eta \sim 10^{-3}$ Па·с

Таблиця 2.1 – Значення в'язкості в характерних точках склоподібного стану

Назва реперної температури	В'язкість, Па·с
Практична температура плавлення	$\sim 1 \dots 10$
Температура формування виробів (робоча точка)	10^3
Точка пом'якшення Літлтона	$10^{6,6}$
Температура дилатометричного пом'якшення	$10^8 \dots 10^9$
Температура переходу в склоподібний стан	$\sim 10^{11,3}$
Температура відпалу	10^{12} чи $10^{12,4}$

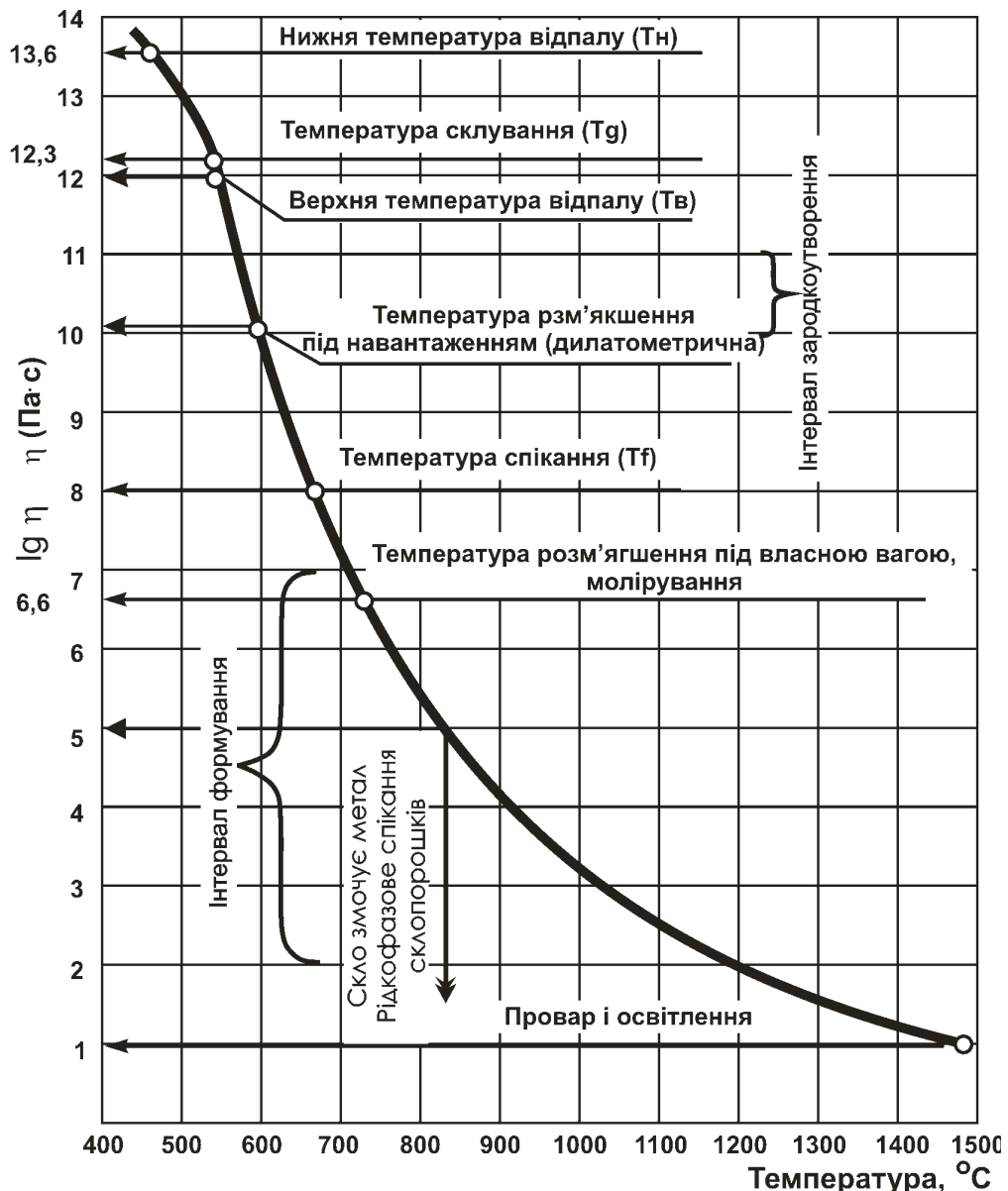


Рис. 2.1. Характеристичні температури при виробництві скла

В'язкість при практичній температурі плавлення, тобто температурі, при якій за прийнятний час відбувається освітлення та гомогенізація скломаси (1500 °C і більше), звичайно складає 10 Па·с і нижче. В той же час, в'язкість скломаси повинна бути більшою для забезпечення можливості збереження форми виробу після його одержання на склоформуючих машинах. Однак, протилежною при цьому є вимога достатньої рухливості розплаву для того, щоб одержати можливість формування виробів при достатньо низьких значеннях тиску. Необхідність одночасного врахування цих обох вимог обумовлює потребу жорсткого контролю в'язкості на цій стадії технологічного процесу. Як правило, в'язкість розплаву в так званій робочій точці має складати 10^3 Па·с.

Виріб зберігає здатність до деформації під власною вагою приблизно до значень в'язкості $10^{6,6}$ Па·с. Відповідна температура називається температурою розм'якшення, а інтервал температур між робочою точкою і точкою розм'якшення називається *інтервалом робочої в'язкості*. В практиці застосовується ще одна характерна точка, – температура дилатометричного розм'якшення, яка відповідає початку швидкої пластичної деформації зразка (течії) при помірному навантаженні.

При подальшому охолодженні розплав скла застигає і при температурі переходу в скловидний стан набуває властивостей твердого тіла.

Особливості зміни в'язкості від температури добре видно на відповідних кривих, що побудовані в координатах $\lg \eta - T$. При підвищених температурах вони наближаються до гіперболи. Хід цих кривих визначає робочу область або, за прийнятим в практиці терміном, так звану „довжину” скла, що відповідає інтервалу в'язкості вироблення скломаси $\eta_1 - \eta_2$ (рис. 2.2).

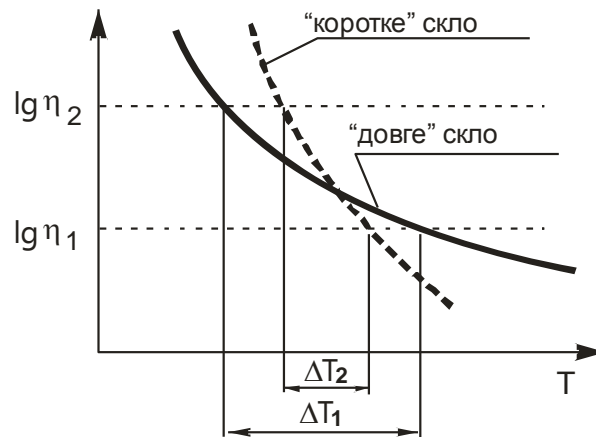


Рис. 2.2. Температурна залежність в'язкості «довгих» і «коротких» стекол

Швидкість твердіння „короткого” скла буде вищою. Тому розробити режим формування для „довгого” скла значно простіше. „Короткі” стекла вимагають більш чіткого дотримання температурно–часового режиму формування. „Довгі” стекла завжди будуть кращі для ручного виготовлення, а „короткі” – для машинного.

Важливим питанням в технології скла є визначення залежності в'язкості розплаву від його хімічного складу. Найбільш в'язким є кварцове скло. Для силікатних стекол всі оксидні добавки можна поділити на три групи.

Оксиди, що знижують в'язкість: Li_2O , Na_2O , K_2O , PbO , BaO .

Оксиди, що підвищують в'язкість: SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 .

Оксиди, вплив яких на в'язкість має складний характер: B_2O_3 , CaO , ZnO , MgO та деякі інші. Так, при високій температурі B_2O_3 – знижує

в'язкість; при низькій температурі при вмісті оксиду менше $\sim 15\%$ в'язкість підвищується, а при вмісті більше $\sim 15\%$ – знижується.

CaO – при низькій температурі підвищує в'язкість; при високій температурі при вмісті оксиду менше $\sim 10\text{...}12\%$ – в'язкість знижується, а при вмісті більше $\sim 10\text{...}12\%$ – в'язкість зростає.

ZnO – при високій температурі знижує в'язкість; при низькій же температурі – підвищує в'язкість.

Вплив MgO на в'язкість приблизно такий, як і CaO: при низькій температурі цей оксид підвищує в'язкість, але трохи менше, ніж CaO, але при високій температурі домішка MgO, на відміну від CaO, практично не знижує в'язкість. Заміна CaO у розплавах скла на MgO завжди істотно підвищує високотемпературну в'язкість.

Для з'ясування впливу оксидних компонентів на в'язкість доцільно провести умовний поділ на високу та низьку температури, причому цей поділ можна прийняти і стосовно величини в'язкості. Під високими температурами розуміються такі, при яких $\eta < 10^6$ Па·с (для промислових масових стекол це $T > \sim 700$ °C). Низькі температури повинні бути такі, при яких $\eta > 10^6$ Па·с, ($T < \sim 700$ °C).

Доцільність такого поділу зрозуміло з рис. 2.3. На ньому проведені ізокоми (криві рівної в'язкості) розплаву складу: SiO₂ – 82 %; Na₂O – 18 %, у якому SiO₂ заміщається оксидами двовалентних катіонів, що чинять складний вплив на в'язкість скломаси. Криві, що розташовані в верхній частині рисунку відповідають високим температурам і низьким значенням в'язкості, нижні – навпаки. Відхилення кривої догори свідчить про те, що дана в'язкість досягається при більш високій температурі, тобто в'язкість підвищується. Відхилення кривої долилиць відповідає зворотному випадку.

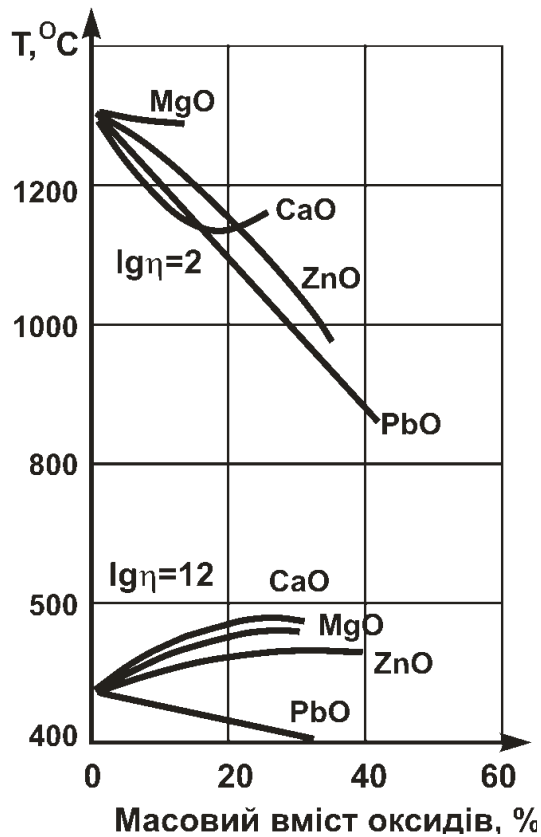


Рис. 2.3. Ізокоми розплаву системи $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ при заміні SiO_2 на деякі оксиди двовалентних катіонів

Все вищесказане про вплив оксидних добавок на в'язкість скла можна схематично проілюструвати за допомогою рис. 2.4, на якому зображена залежність характеру температурно-в'язкісної кривої (так званої політерми в'язкості) від вмісту того або іншого оксиду. Зсув кривої, або її фрагмента, ліворуч (негативний зсув) свідчить про те, що дана в'язкість досягається при меншій температурі. Навпаки має місце при позитивному зсуві.

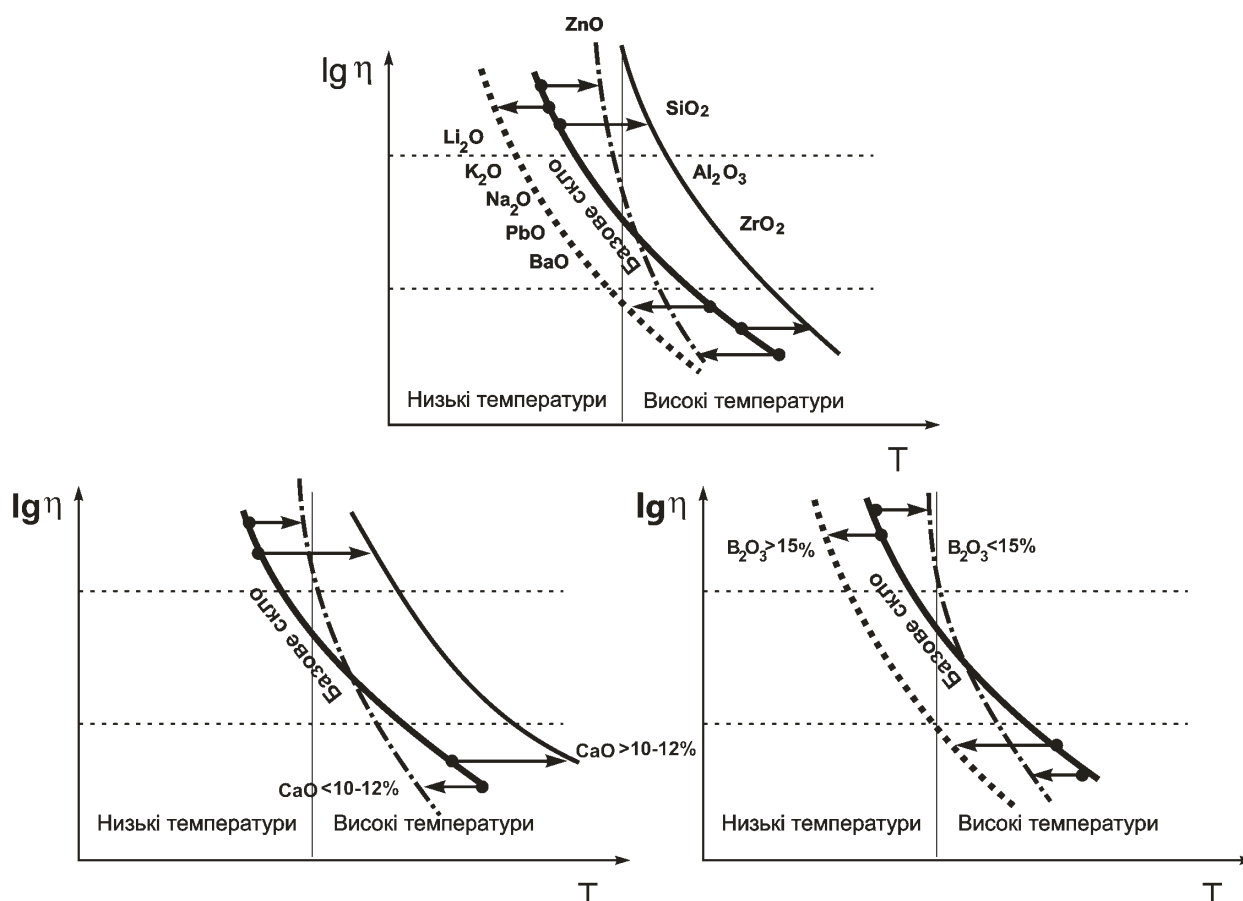


Рис. 2.4. Зсув політерми в'язкості при введенні різних добавок

Аналіз політерм в'язкості дозволяє зробити деякі практичні висновки. Понизити температуру скловаріння можна шляхом внесення оксидів Li_2O , Na_2O , K_2O , PbO , BaO , B_2O_3 , CaO (до 10...12 %). Введення до 15 % B_2O_3 і до 10...12 % CaO робить скло більш легкоплавким, але при цьому «укорочує» його. Введення оксидів SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , CaO (понад 12 %) робить скло більш тугоплавким.

Зробити кількісну оцінку впливу того чи іншого оксиду на в'язкість розплаву можна з використанням приблизних розрахункових методів. Одним з таких методів є метод Охотіна.

Для силікатних стекел, що містять SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , температуру, що відповідає певному значенню в'язкості, (10^2 , 10^3 , ..., 10^{12}), розраховують за формулою

$$T = ax + by + cz + d \quad (2.3)$$

де T — температура, x — вміст Na_2O ; y — вміст $\text{CaO} + 3\% \text{MgO}$; z — вміст Al_2O_3 ;

a, b, c, d — коефіцієнти (табл. 2.2).

Формула придатна для розрахунків в наступному діапазоні складів: Na_2O – 12...16 %; $\text{CaO}+3$ % MgO – 5...12 %; Al_2O_3 – 0...5 %; SiO_2 80...64 %.

Таблиця 2.2. Значення коефіцієнтів a, b, c, d

η , Па·с	a	B	c	d
10^2	—22,87	—16,1	+6,5	+1700,4
10^3	—17,49	—9,95	+5,9	+1381,4
10^4	—15,37	—6,25	+5	+1194,27
$10^{5,5}$	—12,19	—2,19	+4,58	+980,72
10^6	—10,36	—1,18	+4,35	+910,96
10^7	—8,71	+0,47	+4,24	+815,89
10^8	—2,05	+2,3	+3,6	+656,75
10^9	—8,61	+2,64	+3,56	+715,46
10^{10}	—7,99	+3,34	+3,39	+669,41
10^{11}	—7,43	+3,2	+3,52	+637,27
10^{12}	—6,14	+3,15	+3,78	+598,03

У розрахунок вносять поправки (табл. 2.3) залежно від вмісту MgO (більше або менше 3 %) у сумі ($\text{CaO}+\text{MgO}$). Для цього в сумі $\text{CaO}+\text{MgO}$ замінюють CaO на MgO , або навпаки. При зворотній заміні змінюють знак поправки. При заданій в'язкості 10^8 Па·с розрахунок при будь-якому вмісті MgO виконують без поправок.

Таблиця 2.3. Температурні поправки при заміні 1 % CaO на 1 % MgO

η , Па·с	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8	10^9	10^{10}	10^{11}	10^{12}
Зміна t , °C	9	6	5	3,5	2,6	1,4	0	-1	-2	-3	-4

Особливістю деформаційної поведінки склоутворюючих розплавів є те, що для її повної характеристики в широкому діапазоні температур недостатньо обмежитися тільки ньютонівською в'язкістю. Силікатні розплави поведуть себе як ньютонівські рідини тільки при достатньо високих температурах, які відповідають низьким значенням в'язкості.

При зниженні температури і відповідному зростанню в'язкості такі системи починають проявляти і пружні властивості. Це обумовлено тим, що величина деформації системи залежить від швидкості прикладення напруження: при дуже швидкому прикладенні навантаження до розплаву він може поводити себе як тверде тіло, а при повільному збільшенні навантаження – розплав буде деформуватися поступово.

Структурно-механічні властивості різних за природою систем для наочності звичайно відображають за допомогою так званих реологічних

моделей. В загальному випадку вони представляють собою комбінацію найпростіших ідеальних реологічних елементів: Гука, Ньютона і Сен-Венана – Кулона, що описують відповідно ідеально пружне тіло, ідеально в'язку рідину та ідеально пластичне тіло, і в основі котрих лежать механічні аналоги.

Деформаційній поведінці склоутворюючого розплаву, яка має в'язкопружний характер, добре відповідає комбінована модель Максвелла. Ця модель відповідає в'язкопружним рідинам, що можуть текти під дією будь-яких малих навантажень і для яких характерна незворотність деформацій. Вона складається з двох послідовно з'єднаних реологічних елементів: пружини (елемент Гука) і циліндра, що заповнений рідиною, з нещільно прилеглим до стінок поршнем – демпфером (елемент Ньютона) (рис. 2.5 (а)).

При прикладанні навантаження τ на обидва елементи моделі, згідно третього закону Ньютона, діють однакові сили, а сумарна деформація, що фіксується по зміщенню точки А, буде складатися з пружної та в'язкої складової. Спочатку в цій моделі деформується елемент Гука – пружина (миттєва зворотна деформація γ_G), і тільки потім починається повільна деформація елемента Ньютона – сталий рух поршня в циліндрі (незворотна деформація γ_H). Після зняття навантаження (точка $\tau = 0$ на рис. 2.5 (б)) пружна деформація зникає, проте в'язка деформація зберігається.

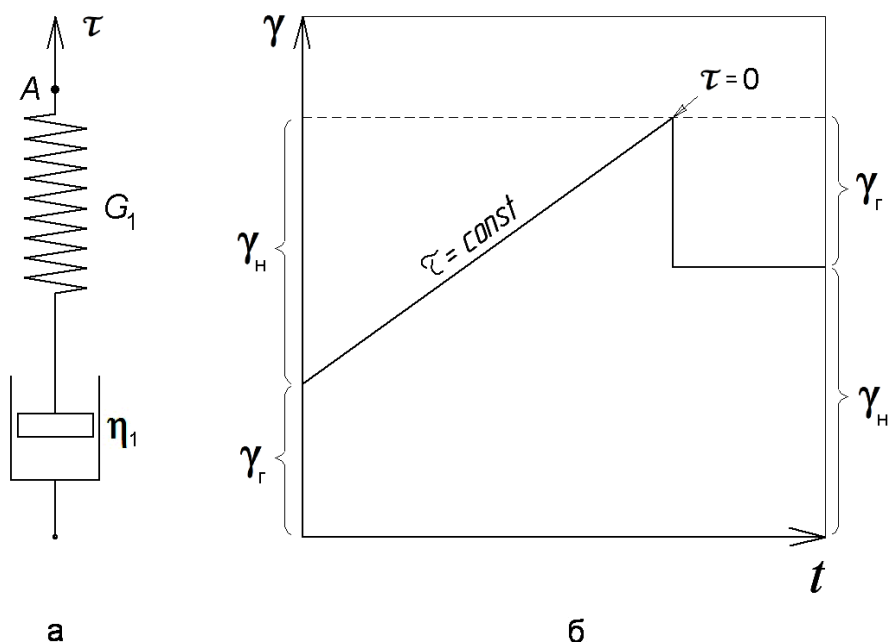


Рис. 2.5 – Реологічна модель Максвелла (а) і деформаційна крива для цієї моделі (б)

По величинах цих деформацій може бути обчислений модуль пружності G_1 і динамічна в'язкість η_1 :

$$G_1 = \frac{\tau}{\gamma_G}; \quad \eta_1 = \frac{\tau \cdot t}{\gamma_H}. \quad (2.4)$$

Сумарна деформація моделі Максвелла γ_1 складається з пружної та в'язкої деформацій:

$$\gamma_1 = \gamma_G + \gamma_H, \quad \text{чи} \quad \gamma_1 = \frac{\tau}{G_1} + \frac{\tau \cdot t}{\eta_1}; \quad (2.5)$$

$$\frac{d\gamma_1}{dt} = \frac{1}{G_1} \cdot \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta_1}. \quad (2.6)$$

Інша ситуація складається, коли ми зупиняємо деформаційний процес і фіксуємо вже розвинену деформацію (точка a залишається нерухомою). Цьому відповідають умови $\gamma_1 = const$ і $d\gamma_1/dt = 0$. При цьому напруження деформованої пружини продовжує діяти на поршень в циліндрі і він повільно рухається. Напруження при цьому, відповідно, зменшується. Такий поступовий спад напруження в часі (релаксація напруження) є типовим для в'язкопружних склоутворюючих систем. Кількісно спад напруження з часом, що відповідає розв'язку останнього рівняння, можна розрахувати за наступною формулою:

$$\tau_t = \tau_0 \cdot \exp\left(-\frac{G_1 \cdot t}{\eta}\right), \quad (2.7)$$

де τ_t – напруження в момент часу t ;
 τ_0 – напруження в нульовий момент часу;
 G_1 – модуль пружності;
 η – в'язкість розплаву.

Співвідношення η/G_1 має розмірність часу і дорівнює такому його відрізу, який необхідний для зменшення напруження в 2,72 (основа натурального логарифма) рази від початкового значення. Ця величина називається *часом релаксації* t_p і має виняткове значення в реології та фізико-хімічній механіці дисперсних систем і матеріалів. Замінивши η/G_1 на t_p можна записати наступне рівняння, що описує експоненціальну криву релаксації у вигляді:

$$\tau_t = \tau_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_p}\right). \quad (2.8)$$

При малих значеннях часу релаксації процес зменшення (*розсіяння*) напруження відбувається настільки швидко, що розплав поводить себе, як ньютонівська рідина і деформується при найменших навантаженнях. При великих значеннях часу релаксації швидкість зменшення напруження мала і розплав все більше починає набувати властивостей твердого скла.

Слід відзначити, що проста модель Максвелла враховує лише основні характеристики силікатних розплавів і для більш повного опису їх реологічної поведінки звичайно використовують складніші конфігурації, що поєднують декілька таких моделей. Перш за все це поєднання моделі Максвелла з так званою моделлю Кельвіна – Фойгта (рис. 2.6).

Остання, як і модель Максвелла, складається з пружини та демпфера, але з'єднаних не послідовно, а паралельно, і найкраще

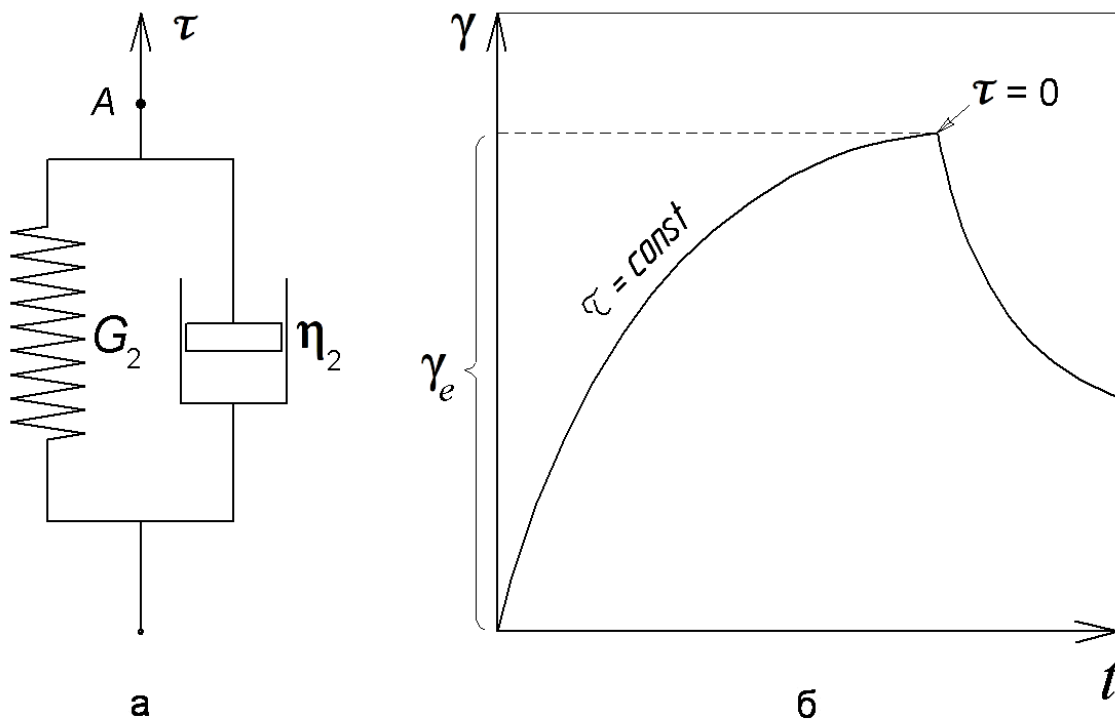


Рис. 2.6 – Реологічна модель Кельвіна – Фойгта (а) і деформаційна крива для цієї моделі (б)

підходить до опису реологічної поведінки в'язко-пружних тіл, що характеризуються еластичністю (пружною післядією).

Жорстка рамка, що з'єднує пружину та демпфер в моделі Кельвіна – Фойгта, забезпечує рівень загальної деформації γ_e на окремих елементах таким, при якому виконується умова $\gamma_e = \gamma_\Gamma = \gamma_H = \gamma_2$, а прикладене напруження τ дорівнює сумі напружень на елементах: $\tau = \tau_\Gamma + \tau_H$.

Для цієї моделі справедливим є також наступне співвідношення:

$$\frac{d\gamma_2}{dt} = \frac{\tau}{\eta_2} - \frac{G_2 \cdot \gamma_2}{\eta_2}. \quad (2.9)$$

Остаточний розв'язок цього диференційного рівняння при постійній нарузі має вигляд:

$$\gamma_2 = \frac{\tau}{G_2} \cdot (1 - e^{-t/t_p}). \quad (2.10)$$

Ускладнена модель, що представляє собою послідовне з'єднання моделей Максвелла і Кельвіна – Фойгта (так звана модель Бюргера), ще більше наближається до математичного опису реологічної поведінки реальних склоутворюючих розплавів (рис. 2.7.).

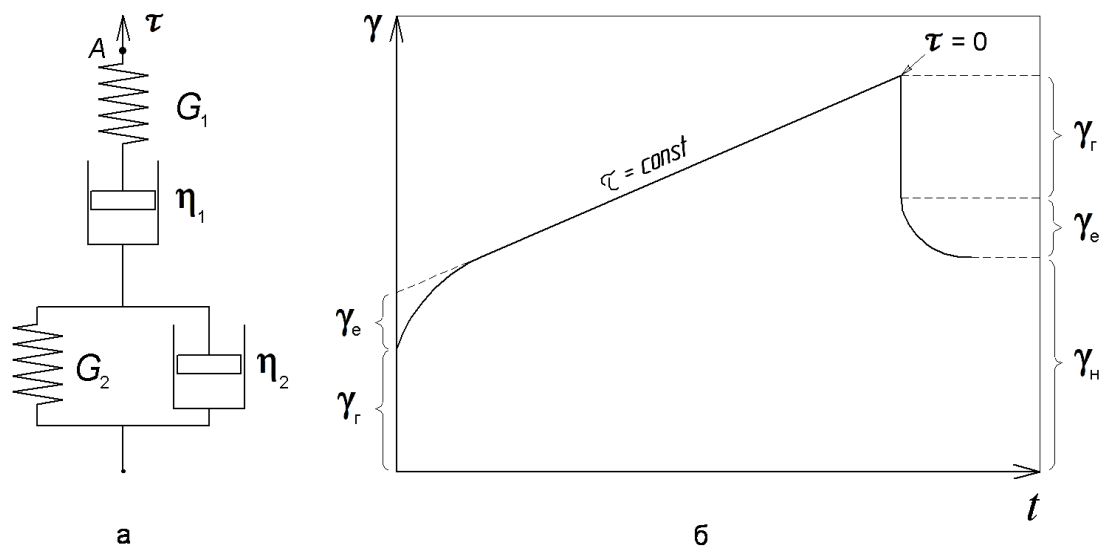


Рис. 2.7 – Реологічна модель Бюргера (а) і деформаційна крива для цієї моделі (б)

Так як реологічні елементи в моделі Бюргера з'єднані послідовно, то напруження в кожному з них дорівнює загальному напруженню, а загальна деформація дорівнює сумі деформацій обох елементів:

$$\gamma_3 = \frac{\tau}{G_1} + \frac{\tau \cdot t}{\eta_1} + \frac{\tau}{G_2} \cdot (1 - e^{-t/t_p}) . \quad (2.11)$$

Процес деформації в моделі Бюргера можна поділити на три стадії:

1 – спочатку відбувається миттєвий стрибок деформації внаслідок розтягування пружини Максвелла $\gamma = \tau / G_1$;

2 – надалі відбувається повільне зростання деформації, за рахунок елемента Кельвіна – Фойгта, що наближається до рівноважних значень $\gamma = \tau / G_2$ при збільшенні тривалості експерименту;

3 – на останній стадії превалює виключно в'язка реакція моделі Бюргера, що пов'язана з поршнем моделі Максвелла і після досягнення елементом Кельвіна – Фойгта рівноважного стану швидкість деформації стає сталою $d\gamma/dt = \tau/\eta_1$.

Для ще більшого наближення математичної моделі до опису поведінки реальних розплавів треба використовувати більш складні реологічні схеми. Прикладом таких схем є розширені моделі Максвелла і Кельвіна – Фойгта. Їх особливістю є поєднання в єдину схему декількох послідовно (модель Максвелла) чи паралельно (модель Кельвіна – Фойгта) зчеплених пружин та демпферів. Такі ускладнені моделі характеризуються не одним, а цілим спектром часів релаксації, що дає змогу одержати достовірну картину в'язкої та пружної реакції на навантаження в'язкопружних систем.

2.2. Поверхневий натяг

Іншою важливою характеристикою склоутворюючих розплавів є поверхневий натяг, що грає важливу, або навіть визначальну роль у процесах утворення бульбашок в скломасі при освітленні і зародків кристалізації в ній при охолодженні; дає можливість формування скляних виробів без застосування формувальних поверхонь. Нарешті, він є головним чинником в сучасному процесі одержання термічно полірованого скла (флоат-процес), за яким сьогодні виробляється переважна більшість листового скла і в якому саме за рахунок нього на поверхні розплавленого олова формується молекулярно-гладкий скляний лист (рис. 2.8).

Велике значення має поверхневий натяг і для явища ліквідації, для якого співвідношення його величин для виникаючих фаз обумовлює процес розшарування розплаву, а також для пришвидшення процесів руйнування вогнетривів за рахунок доброї змочуваності їх поверхні і проникнення розплаву в пори внаслідок дії капілярних сил.

Причиною виникнення поверхневого натягу (поверхневої енергії) є некомпенсовані молекулярні сили, що діють на границі поділу фаз. Для силікатних розплавів при температурі 1000...1400 °С поверхневий натяг складає 0,20...0,38 Дж/м².

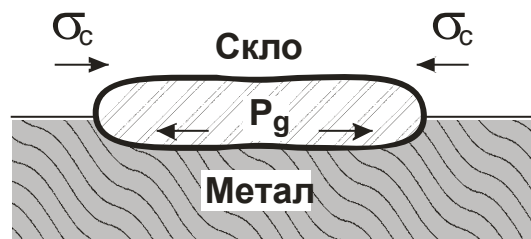


Рис. 2.8 – Схема дії сил при формуванні листового скла на поверхні розплавленого металу в флоат-процесі.

P_g – зусилля розтікання під дією сили тяжіння,
 σ_c – поверхневий натяг скла

Поверхневий натяг в незначній мірі залежить від температури (1...3 % на кожні 100 °С). Його залежність від співвідношення основних оксидів є також невеликою, при цьому Al_2O_3 , MgO і ZrO_2 підвищують, а B_2O_3 , PbO і P_2O_5 знижують поверхневий натяг. В той же час такі поверхнево-активні оксиди, такі як V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , As_2O_3 , CrO_3 (Cr_2O_3) суттєво (до 30 %) знижують поверхневий натяг.

Для приблизних розрахунків поверхневого натягу, так само як і для в'язкості, можна використовувати приблизні емпіричні формули, що базуються на принципі адитивності. Так, при температурах вище 900 °С можна використовувати формулу Дитцеля:

$$\sigma = [\sum P_i \sigma_i - 0,04 \cdot (T - 900)] \cdot 10^{-3}, \quad (2.12)$$

де σ – поверхневий натяг, Дж/м²;
 P_i – вміст того чи іншого оксиду в розплаві, %;
 σ_i – відповідний парціальний коефіцієнт (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Парціальні коефіцієнти рівняння Дицтеля

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	PbO	ZnO	Li ₂ O
σ_i	3,4	6,2	0,8	6,6	4,8	3,7	1,2	4,7	4,6
Оксид	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	V ₂ O ₅	CaF ₂	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	MnO
σ_i	1,5	6,6	3,0	-6,1	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5

2.3. Кристалізаційна здатність розплавів

2.3.1. Примусова та самовільна кристалізація розплавів

Негативним явищем в процесах хімічної технології скла є його самовільна кристалізація тому що продукти кристалізації сильно погіршують фізико-механічні властивості скла. Фізико-хімічні аспекти процесів кристалоутворення в розплавах детально розглянуті раніше в розділі 1.3. Розрізняють процеси примусової і самовільної кристалізації стекел.

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

Самовільна кристалізація ще називається спонтанною кристалізацією, девітріфікацією (разскловуванням), «заруханням» («рух» – кристалічні утворення в склі).

1. Кристалічні включення, які мають коефіцієнт термічного розширення (КТР), що сильно відрізняється від КТР основного скла, є концентраторами великих залишкових механічних напружень, які можуть бути близькими до руйнуючих. У процесі експлуатації виробів при накладанні невеликого механічного зусилля або температурного перепаду виникаючі сумарні напруження можуть перевершити величину гранично припустимих, що призведе до руйнування зразка. Кристалізація матиме наслідком падіння механічної міцності та термостійкості.

2. Кристалічні включення спотворюють оптичну однорідність виробів зі скла. Погіршується товарний вид, зменшується прозорість.

3. Кристалізація скломаси, що почалася в процесі вироблення та формування дуже сильно змінює в'язкісні характеристики (в'язкість збільшується), що негативно позначиться на роботі склоформуючих машин.

За зовнішню форму прояву кристалізації розрізняють:

1. Граничну кристалізацію на вільній від кристалів поверхні, що обумовлена впливом зародків на границі поділу фаз скло/вогнетрив, – цей вид кристалізації зустрічається в практиці найбільш часто.

2. Поверхневу кристалізацію як кристалоутворення на поверхні розплаву, що викликана переважно впливом зародків у вигляді часточок пилу, а також зміною хімічного складу на поверхні у випадку випару окремих компонентів і тому збагачених, наприклад, SiO_2 .

3. Сферолітну кристалізацію в об'ємі скломаси, що починається від деяких особливо схильних до кристалізації точок скломаси та поширюється найчастіше у вигляді сфер.

Виникаюча в розплаві кристалізація, що в першу чергу порушує технологічний процес виробництва, пов'язана в основному з першим типом кристалізації.

Другий тип зустрічається тільки тоді, коли скло, в силу особливих вимог до його складу, вже схильне до кристалізації. Поверхнева кристалізація може виникнути також у процесах вироблення.

Третій тип кристалізації зустрічається рідше – у випадку скляного розплаву, що повільно застигає, наприклад при охолодженні печі або басейну, і не грає помітної ролі у технічному процесі виробництва.

Кристалізаційну здатність необхідно знати, щоб встановити раціональний режим варіння та вироблення та звести до мінімуму ймовірність появи кристалів.

2.3.2. Фактори, які впливають на кристалізаційну здатність

Найбільш важливими факторами, які впливають на кристалізаційну здатність скломаси є:

- види застосовуваної сировини;
- температура та тривалість варіння;
- температурно-часові характеристики вироблення та формування;
- хімічний склад скла.

Теоретичних відомостей і результатів практичних спостережень відносно впливу виду застосовуваної сировини на кристалізаційну здатність скломаси недостатньо. Проте, можна зробити наступний основний висновок. Якщо при варінні скломаси який-небудь компонент може бути введений у шихту в аморфному або кристалічному стані, схильність до кристалізації за інших рівних умов буде менше в першому випадку.

Так, наприклад скло, яке отримано з використанням аморфного кремнезему, має меншу схильність до кристалізації, ніж отримане на кварцовому піску.

Практичний досвід дає можливість зробити та інші часткові висновки.

- Стекла, в яких Al_2O_3 введений з використанням глинозему, як сировини, більш схильні до кристалізації, ніж при використанні каоліну або польового шпату.

- Стекла, що одержані з використанням сульфатної сировини, мають вище кристалізаційну здатність, ніж отримані із застосуванням соди.

Важливе значення має правильний вибір температури і тривалості процесу скловаріння головними етапу якого є силікатоутворення та склоутворення. Кінець першого етапу характеризується тим, що повністю завершуються всі твердофазові реакції. У реакційній суміші немає більш вихідних карбонатів, сульфатів та ін., а тільки силікати, що утворилися в результаті високотемпературних реакцій, за винятком надлишкового кремнезему.

Другий етап – склоутворення завершується тим, що і надлишковий кремнезем (кристалічний) повністю розчиняється в розплаві. Недостатня температура або тривалість варіння може призвести до того, що не весь кристалічний кремнезем із шихти розчиниться в склі. В скломасі залишаться мікроскопічні уламки кристалічних структур тримітиту або кристобаліту, які візуально не будуть помітні, але зіграють у подальшій ролі центрів кристалізації.

Для того щоб виключити ймовірність спонтанної кристалізації в процесі вироблення і формування скловиробів бажано при охолодженні, по можливості максимально швидко пройти небезпечний температурний інтервал, де кількість первинних зародків кристалів і швидкість їх зростання є достатніми для процесу об'ємної кристалізації. В технологічних умовах, однак, не завжди можливо істотно збільшити швидкість охолодження.

- По-перше, це може бути проблематичним з технологічної точки зору. Швидкість охолодження визначає швидкість затвердіння, а цей параметр безпосередньо пов'язаний з режимом роботи склоформуєчих машин. У технології ситалів, де також спонтанна кристалізація на стадії охолодження є небезпечною, і де скломаса має дуже високу кристалізаційну здатність, найчастіше доводиться взагалі виключити деякі методи формування, що широко використовували у звичайному склоробстві.

- По-друге, це не завжди можливо і з теплофізичної точки зору, особливо для великогабаритних, товстостінних виробів. Можна істотно збільшувати швидкість охолодження поверхні, температурне ж поле в центрі виробу при цьому буде відрізнятися великою інерційністю.

На кристалізаційну здатність скломаси в значній мірі впливає її хімічний склад. Змінюючи співвідношення компонентів можна запобігти процесу кристалізації.

Для повної характеристики кристалізаційної здатності скла необхідно знати діаграму стану даної системи. Тоді можна точно вказати:

- температуру початку кристалізації;
- природу першої кристалічної фази, що утворюється;
- всі наступні кристалічні фази, що утворюються, і температури їхньої кристалізації.

Для зміни складу скла з метою зниження його кристалізаційної здатності застосовується метод, заснований на наступному правилі.

У склоутворюючих системах, у межах поля кристалізації даної сполуки, максимальну кристалізаційну здатність має скло, що відповідає складу сполуки. Для стекел інших складів у цьому ж полі кристалізації спостерігається зменшення кристалізаційної здатності в міру видалення їхніх складів від складу сполуки. Кристалізаційна здатність досягає мінімуму в областях спільної кристалізації даної сполуки зі сполуками іншого хімічного складу.

Однак такий підхід стикається з серйозними труднощами. По-перше, реальні промислові стекла є багатокомпонентними. Діаграми стану для них або не вивчені взагалі, або їх графо-аналітичний аналіз виявляється надзвичайно складним.

На практиці можливі наступні випадки:

1. Діаграма рівноваги розглянутої системи відома.

Для зменшення схильності скломаси до кристалізації його склад необхідно змінити таким чином, щоб відповідна точка на діаграмі стану змістилася вбік пограничних кривих або евтектичних точок. При цьому ми, фактично, знижуємо температуру ліквідусу.

Це відповідає критерію склоутворення Роусона, відповідно до якого склоутворююча здатність скломаси тим вище, чим нижче температура ліквідусу. Процеси склоутворення і кристалізації – процеси антагоністи. Чим вище склоутворююча здатність, тим нижче кристалізаційна здатність скломаси.

Це відповідає визначенню фазової рівноваги. Чим нижче температура ліквідусу, тим при більшій низькій температурі наступить метастабільний стан, і, відповідно, при більшій високій в'язкості розплаву. Чим вище в'язкість, тим більш утруднена дифузія атомів і тем менше ймовірність просторового упорядкування елементів структури скла.

2. Діаграма рівноваги розглянутої системи невідома. За результатами аналізу визначена кристалічна фаза, що утворюється.

Для зменшення схильності скломаси до кристалізації можна зменшити вміст всіх компонентів, що входять у кристалічну фазу, відповідно співвідношенню їхніх мольних часток у цій фазі. Наприклад для системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ діаграми стану як такої у загальному виді не існує (тільки часткові розрізи). Тоді якщо:

- первинна кристалічна фаза представлена кристобалітом або тридимітом (SiO_2). Необхідно зменшити вміст оксиду силіцію в склі.
- первинна кристалічна фаза представлена воластонітом $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Необхідно зменшити одночасно молярний вміст CaO і SiO_2 у склі. Але це не завжди доцільно, тому що, зменшуючи вміст оксиду силіцію (склоутворювача) ми сильно спотворимо склад скла й, тим самим, багато експлуатаційних властивостей. Тому буде досить зменшити вміст того оксиду, якого найбільше в кристалічній фазі та найменше в самому склі. У цьому випадку це буде CaO .
- первинна кристалічна фаза представлена девітритом $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$. Аналогічно попередньому випадку треба зменшити вміст CaO .
- первинна кристалічна фаза представлена допсидом $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$. Понизити схильність до кристалізації можна, зменшуючи вміст MgO у склі.

б). Збільшити вміст будь-якого компонента, що не входить до складу первинної фази. Для наведених прикладів – це у всіх випадках: Na_2O і Al_2O_3 . Для другого приклада це також MgO .

в). Увести нові відсутні компоненти, наприклад ZnO .

2.3.3. Оптимізація хімічного складу побутового та будівельного скла на основі його кристалізаційної здатності

Розглянемо одну з найважливіших в технології скла фазових діаграм $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Як було згадано вище, діаграми стану цієї системи немає (є тільки деякі часткові розрізи). Однак більшість складів традиційних тарних і листових стекол можна з достатньою точністю звести до трикомпонентної системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$.

Основними критеріями вибору оптимального складу є:

- достатня хімічна стійкість;
- прийнятна тугоплавкість;
- низька кристалізаційна здатність.

Практичний досвід показав, що прийнятна хімічна стійкість може бути забезпечена, якщо вміст Na_2O буде не більше 16...17 мас.%. Виходячи з цього мінімальними температурами варіння і мінімальною кристалізаційною здатністю повинні відзначатися сполуки, що лежать у

приграничній області полів кристалізації воластоніту, девітриту і тридиміту.

На досліджуваній діаграмі (рис. 2.9) нанесено 11 точок в області можливих складів, а також для них залежність лінійної швидкості кристалізації V_{\max} від температури (у вигляді відповідних діаграм). На них буквами позначені фази, що кристалізуються: к- кристобаліт, – д- девітрит, в – воластоніт, пв – псевдоваластоніт.

Для попередження кристалізації V_{\max} повинно мати якнайменше значення. Сучасні склади стекол, як правило, мають значення V_{\max} 1...2 мкм/хв.

На рис.2.9 прийнято наступні позначення кристалізаційної здатності в поле діаграми:

- $V_{\max} < 20$ мкм/хв
- $20 < V_{\max} < 40$ мкм/хв
- $V_{\max} > 40$ мкм/хв

Необхідно відзначити, що не у всіх випадках кристалічні фази, що утворюються, відповідають умовам рівноважності.

З погляду мінімальної кристалізаційної здатності кращими будуть склади 6,7,8,11. Найбільш легкоплавкий склад буде відповідати точці 5, хоча для неї кристалізаційна здатність не є мінімальною.

Таким чином, можна зробити попередній висновок. У розглянутій трикомпонентній системі неможливо одержати склад, у якого необхідна лінійна швидкість росту кристалів становила би 1...2 мкм/хв. При цьому слід зазначити, що за критеріями достатньої хімічної стійкості та легкоплавкості дана система могла б задовольнити потреби виробництва тарного та листового скла. Відповідно до одного з вищенаведених правил, до складу необхідно ввести нові, відсутні компоненти. Найбільш дешевими з погляду сировинної бази будуть оксиди магнію та алюмінію.

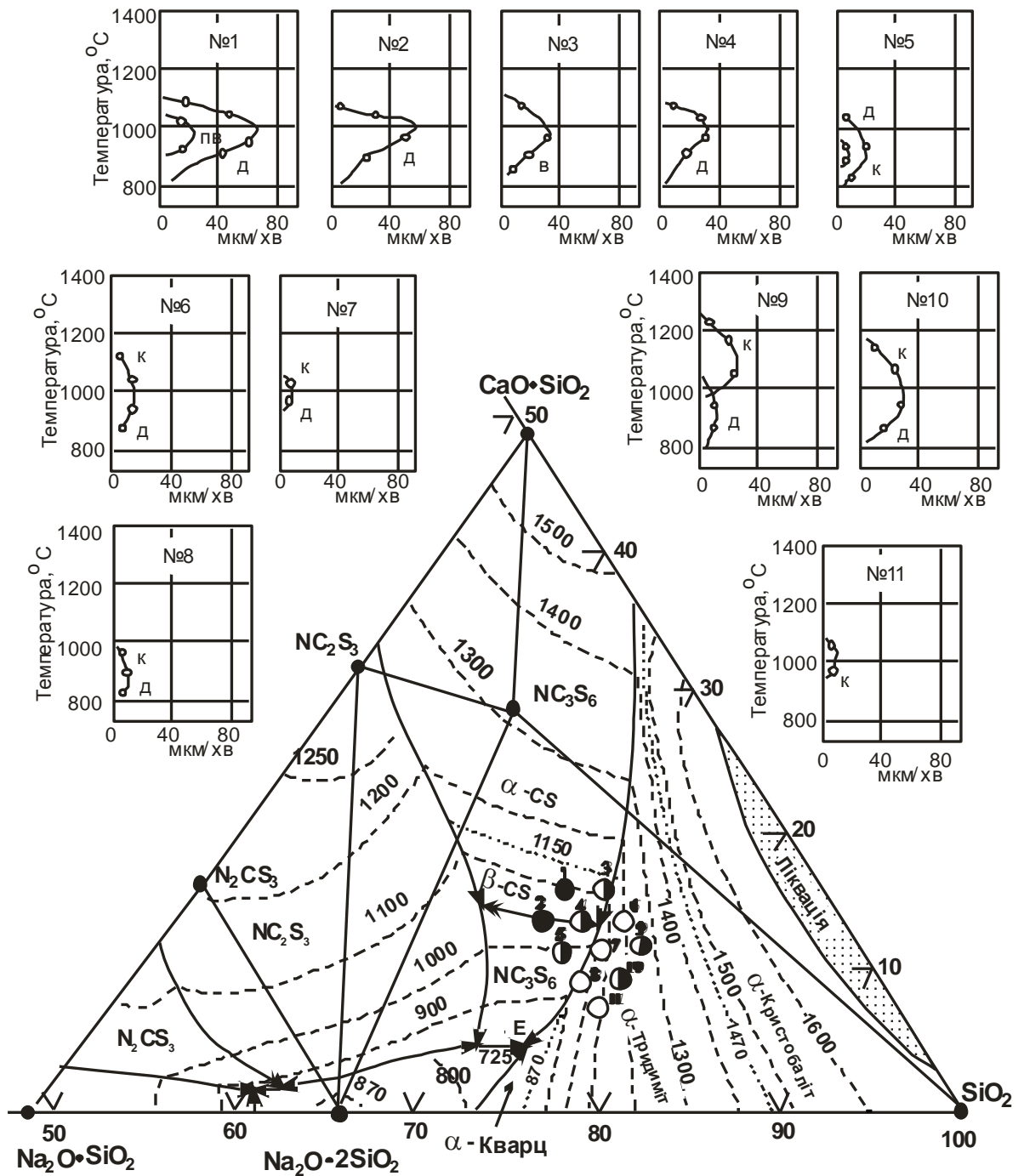


Рис. 2.9. Діаграма стану системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

Корегування складу з метою переходу на 5-компонентну систему повинно бути зроблено з урахуванням в'язкісних характеристик, зокрема температури формування. В'язкісні і кристалізаційні характеристики не можуть бути розглянуті ізольовано одна від одної.

Дуже важливим параметром із цього погляду є співвідношення між температурою верхньої межі кристалізації $T_{\text{вм}}$ (вона ж температура ліквідусу) і температурою початку формування $T_{\text{ф}}$:

$$\Delta T = T_{\text{вм}} - T_{\text{ф}} \quad (2.13)$$

Дуже важливо, щоб дотримувалася умова:

$$T_{\text{ф}} > T_{\text{вм}}, \text{ тобто } \Delta T < 0 \quad (2.14)$$

Скломаса перед надходженням на вироблення відносно нерухлива, «застійна». Вона досить довго може перебувати при температурі $T_{\text{ф}}$. Якщо ця температура виявиться нижче, ніж $T_{\text{вм}}$, то може початися спонтанна кристалізація.

Таким чином, при виборі оптимального складу скла для того або іншого виду виробництва й, особливо при переході з одного складу скла на інший, необхідно дуже уважно стежити за динамікою цих двох температур. При цьому бажано, щоб температура $T_{\text{ф}}$, як мінімум не знижувалася. Підвищення можливо та навіть бажано (позитивний зсув політерми в'язкості). В той же час температура верхньої межі кристалізації (ліквідусу) – $T_{\text{вм}}$ повинна приймати мінімальні значення.

Оскільки промислові стекла, як правило, багатокомпонентні про зміну $T_{\text{вм}}$ судять по часткових розрізах діаграми стану на яких відображається вплив хімічного складу на температуру верхньої межі кристалізації (рис.2.10).

За інших рівних умов, оптимальний склад скла відповідає мінімальному значенню температури верхньої межі кристалізації.

Аналіз рис. 2.10 дозволяє зробити висновок, що оптимальний склад знаходиться в наступних межах: Na_2O – 15...16 %, CaO 6...7 %, MgO 3...4 %, Al_2O_3 2...3 %, SiO_2 – 70...74 %.

Серед інших компонентів, що знижують кристалізаційну здатність можна назвати борний ангідрид B_2O_3 . Однак, незважаючи на полегшення процесу варіння, його застосування обмежене через його вартість і агресивність до вогнетриву скловарної печі. Важливо також пам'ятати, що оксид калію, що вводиться частково замість Na_2O , зменшує схильність до кристалізації.

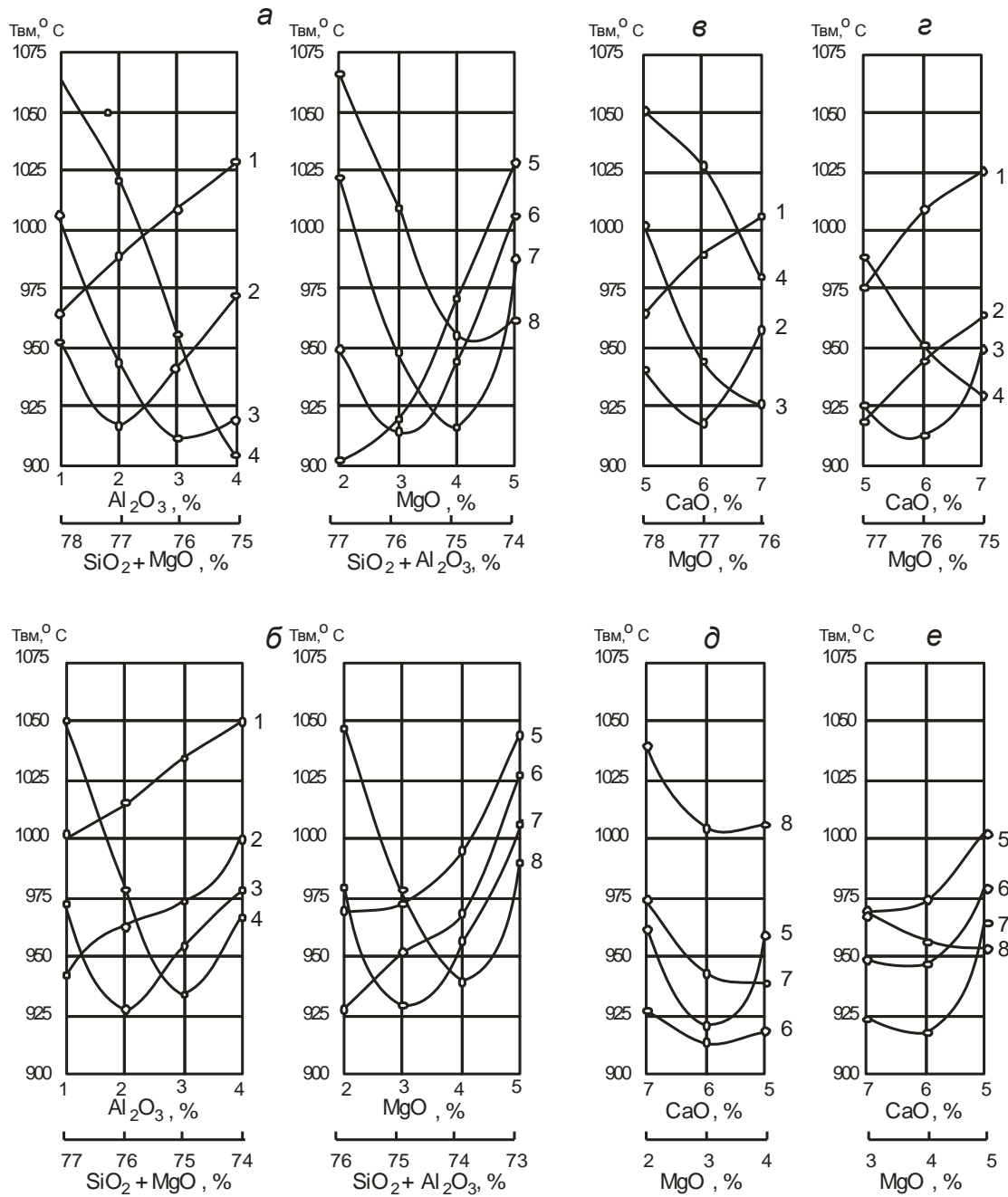


Рис. 2.10. Вплив хімічного складу скла на температуру верхньої межі кристалізації:
a – 6 % CaO, *б* – 7 % CaO, *в* – 2 % Al_2O_3 , *г* – 3 % Al_2O_3 , *д* – 76 % ($SiO_2 + Al_2O_3$), *е* – 75 % ($SiO_2 + Al_2O_3$); криві: 1 – 5 % MgO, 2 – 4 % MgO, 3 – 3 % MgO, 4 – 2 % MgO, 5 – 4 % Al_2O_3 , 6 – 3 % Al_2O_3 , 7 – 2 % Al_2O_3 , 8 – 1 % Al_2O_3 .

2.4. Ліквідаційні явища в стеклах

2.4.1. Фазові рівноваги та діаграми стану

Ліквідацією (рідинною незмішуваністю) називають процес поділу гомогенної рідини на дві рідини (фази), що мають чітку границю поділу.

Зразки різко охолоджених розплавів ліквідуємих складів являють собою двофазну аморфну систему, що складається з матриці (багатокварцове скло), у якій розподілені різного розміру кульки другої фази.

Область розплавів, що не змішуються (область ліквідації), на діаграмі стану обмежена так званою бінодальною кривою. Ця область має вигляд купола, розташованого вище температури ліквідусу (надліквідусна, або рівноважна ліквідація), або нижче температури ліквідусу (підліквідусна, або метастабільна ліквідація). Верхня точка бінодальної кривої відповідає критичній температурі T_c , вище якої ліквідація відсутня та рідина (розплав) є гомогенним.

Наприклад (рис. 2.11а) охолоджується розплав, початкові параметри якого позначені точкою 1. При температурі T_1 почнеться рівноважне розшарування розплаву і при температурі T_3 – закінчиться. Для будь-якої проміжної температури T_2 склад рівноважних розплавів позначений точками на бінодальній кривій відрізками коноди a і b . Вони також дозволяють визначити співвідношення цих фаз за правилом важеля.

Теоретично, при рівноважному процесі, нижче температури T_3 рідкофазове розшарування закінчиться, рідка фаза, збагачена компонентом А, зникне. Натомість з'являться кристали А. А склад рідкої фази, збідненої компонентом А, буде змінюватися по кривій ліквідуса до евтектичної температури $T_{ев}$. Після цього рідка фаза зникне повністю.

Але, за певних обставин, при температурі T_3 кристалізація може не розпочатися і подальше охолодження буде відбуватися нерівноважно. Така ліквідація набуває назву підліквідусної, або метастабільної. Нижче температури ліквідусу, як відомо, термодинамічно стійким, стабільним станом системи є кристалічний. Якщо розплав, здатний до переохолодження, і при температурах нижче температури ліквідусу не кристалізується, то при цих температурах він перебуває в метастабільному стані.

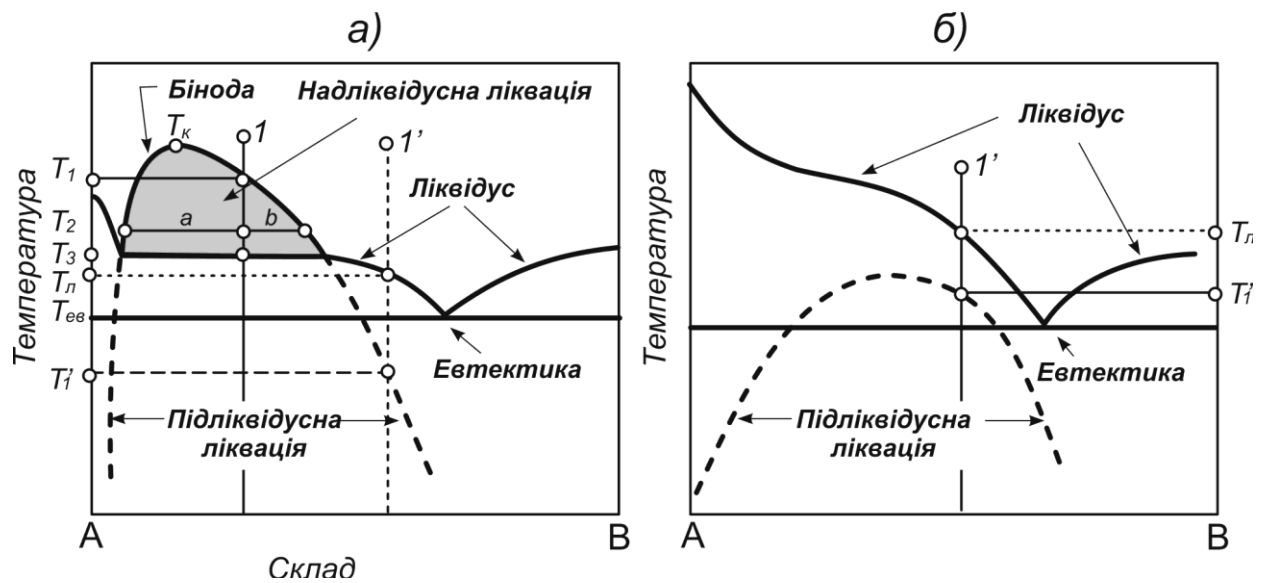


Рис. 2.11. Два типи діаграм стану з областями стабільної і метастабільної (позначені пунктиром) ліквіації

Така ж сама метастабільна ліквіація може мати місце, коли вихідний склад перебуває за межами куполу рівноважної ліквіації (точка 1'). При досягненні температури ліквідусу T_l кристалізація може не розпочатися, а при температурі T'_1 розпочнеться метастабільна ліквіація.

Є чимало бінарних систем, в яких відсутня рівноважна ліквіація, але спостерігається метастабільна ліквіація. Рис. 2.11 б ілюструє такий випадок.

Наявність області метастабільної ліквіації в системі приводить до зміни форми кривої ліквідусу — вона стає S-подібною. Прикладом таких систем з S-подібною кривою ліквідусу, у яких відсутня область стабільної ліквіації розплавів, але є область метастабільної ліквіації стекел (набагато нижче температури ліквідусу), можуть служити системи $\text{Li}_2\text{O—SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$, BaO—SiO_2 .

При вивченні явищ незмішуваності в трикомпонентних силікатних системах було встановлено наступне.

Якщо дві силікатні системи, що становлять трикомпонентну, мають ліквіаційні області, то ці області зливаються, утворюючи безперервне єдине ліквіаційне поле потрійної системи (рис. 2.12 а).

Якщо у двох бінарних системах, що становлять потрійну систему, ліквіаційну область має одна з них, то в потрійній системі ця область займає вузьку смугу, що примикає до сторони трикутника (рис. 2.12 б).

Області метастабільної ліквіації в трикомпонентних системах, як і в бінарних, можуть бути або продовженням областей стабільної ліквіації та примикати до цих областей, або існувати самостійно при температурах

нижче температури ліквідусу. Типовий приклад діаграми такого типу – система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рис.2.12 в).

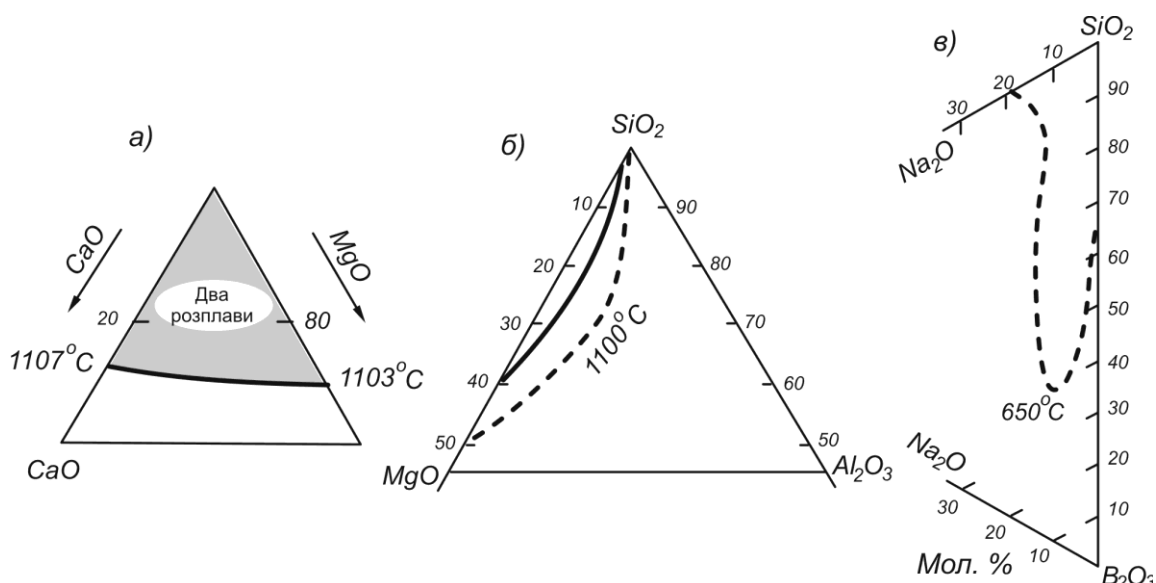


Рис. 2.12. Области ліквідації в трикомпонентних системах
 а — $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$; б — $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; в — $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (пунктиром показана границя області метастабільної ліквідації при відповідних температурах)

Для процесу метастабільної ліквідації стекел притаманні всі закономірності фазового поділу, властиві стабільній ліквідації розплавів. Відмінність метастабільної ліквідації складається лише в тому, що фазовий поділ відбувається при значно більш високих значеннях в'язкості. Це обумовлює низькі швидкості процесу і призводить до того, що рідина (скло) не розділяється на два шари макроскопічних розмірів, як це може мати місце при стабільній ліквідації розплавів в умовах низьких значень в'язкості, а являє собою тонкодисперсний розподіл однієї фази в іншій. Розмір часток фаз, що виділяються (краплі), становить декілька нано- або мікрометрів. Тому метастабільну ліквідацію скла часто називають «мікроліквідацією».

Найчастіше для побудови діаграм ліквідації склоутворюючих систем використовують дані класичного методу дослідження фазового стану — методу загартування. Показником фазового поділу служить наявність видимої або спостережуваної під оптичним мікроскопом у відзеркаленому або минаючому світлі опалесценції зразків скла, що загартовані після витримки при заданій температурі. В деяких випадках використовують і електронний мікроскоп. Температуру ліквідації T_l визначають як температуру, вище якої зразки скла при загартуванні прозорі, нижче — непрозорі («заглушені»), опалесцирують або мають блакитнувате забарвлення.

Як відомо, звичайний метод загартування відносно мало продуктивний. Тому нерідко використовують політермічний метод, поміщаючи зразок у градієнтну піч та визначаючи температуру T_L по високотемпературній границі опалесцентної зони або зони, що має ледь блакитне забарвлення. Досить часто цей метод використовують для попереднього орієнтовного визначення T_L , а для уточнення значень T_L застосовують метод загартування.

2.4.2. Зміна властивостей стекел при ліквідації

Взаємний розподіл фаз у склі при ліквідації може бути різним, і, відповідно, можуть утворюватися структури двох типів: краплинна, в якій одна з фаз у вигляді окремих крапель розподілена в іншій фазі (матриці), і двокаркасна, у якій кожна з фаз зв'язана в єдиний безперервний каркас (рис. 2.13).

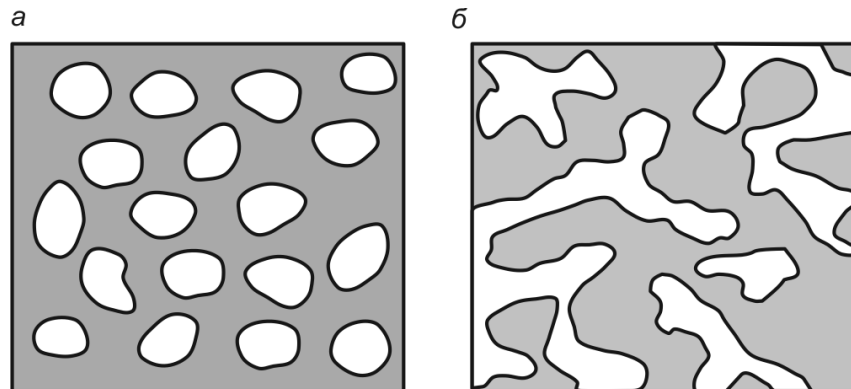


Рис. 2.13. Схематичне зображення двох типів ліквідаційних структур
а — краплинна; б — двокаркасна

Серед всіх властивостей скла при ліквідації в'язкість найбільш сильно залежить від складу та температури, і тому різниця у властивостях фаз скла найбільшою мірою проявляється саме на прикладі в'язкості.

При великій різниці у в'язкості фаз при безперервному каркасі високов'язкої фази характеристики двофазного скла буде визначатися в'язкістю каркасу.

При фазовому розпаді з виділенням безперервного каркасу високов'язкої фази в'язкість скла буде зростати дуже сильно. Це дійсно має місце (рис. 2.14). Очевидно, зростання в'язкості пов'язано з поступовим збільшенням вмісту кремнезему у високов'язкій фазі в процесі фазового розпаду.

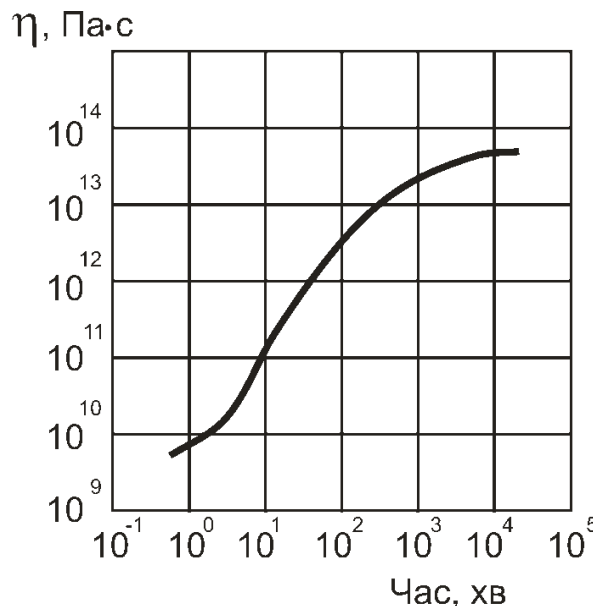


Рис. 2.14. Часова залежність в'язкості скла $7\text{Na}_2\text{O}\cdot 23\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Електропровідність двофазного скла визначається в першу чергу провідністю добре провідної фази в тому випадку, якщо ця фаза безперервна. Якщо вона замкнена, електропровідність скла в основному залежить від провідності мало провідної матриці.

У тих випадках, коли хімічна стійкість фаз скла при ліквідації відносно якого-небудь реагенту сильно відрізняється, то стійкість скла буде визначатися властивостями малостійкої фази, якщо вона безперервна, і властивостями матриці, якщо малостійка фаза перебуває в краплях.

Очевидно, що в процесі фазового поділу хімічна стійкість повинна знижуватися при утворенні безперервної малостійкої фази і зростати при замиканні малостійкої фази в краплі.

Для густини фазовий поділ, за умови приблизної рівності коефіцієнтів розширення співіснуючих фаз, не повинний призводити до скільки-небудь помітних змін густини. Якщо ж фаза з більшим коефіцієнтом розширення має менший модуль пружності, фазовий поділ повинен призводити до невеликого зменшення густини скла.

Для коефіцієнту теплового розширення діє те ж правило, що сформульоване вище для густини. У силікатних стеклах модулі пружності обох фаз, як правило, близькі. Тому роль може відігравати лише неадитивна зміна КТР зі складом.

Початкові стадії фазового поділу нерідко викликають підвищення міцності скла. При цьому в деяких випадках двокаркасна структура виявляється більш сприятливою, ніж краплинна. Зростання фазових новоутворень призводить до зниження міцності.

Найбільш сильний вплив фазове розділення робить на розсіювання видимого світла. Спектри поглинання в ряді випадків також можуть виявитися чутливими до поділу на фази в тих випадках, коли спектр такого що забарвлює іону залежить від його вмісту у склі. Необхідно також враховувати ймовірність різної розчинності таких що забарвлює іонів у співіснуючих фазах скла та відповідно підвищення їх концентрації в одній із цих фаз.

Переважає більшість розплавів, що розділяються, розпадаються на фази, склади яких ближче до стехіометричних, ніж склади вихідного скла. Як відомо, наближення складу до стехіометричного переважно підсилює його схильність до кристалізації. Фактором, що сприяє зародженню кристалічних центрів, може бути поява в результаті ліквідації міжфазових границь. Однак поверхневий натяг на границі рідких фаз малий та відповідно ефект зменшення енергії утворення центрів кристалізації також повинен бути малим. У той же час немає ніяких теоретичних передумов вважати ліквідацію обов'язковою попередньою умовою або початковим етапом кристалізації.

2.5. Вади скловаріння

Неякісний процес варіння скла має наслідком появу так званих вад (пороків, браку) скловаріння. Розрізняють три їх різновиди: газові вклучення (міхури), скловидні (свілі), тверді (камені, кристали).

Міхури

За походженням можна класифікувати міхури наступним чином.

Міхури, що утворилися в результаті розкладання компонентів шихти на стадії варіння. Це, так звані, міхури освітлення. Вони утворюються з карбонатів, сульфатів, нітратів, гідратів, оксидів елементів змінної валентності у вищому ступені окиснення. Можлива також поява повітряних міхурів, що утворюються через наявність повітря в міжзерновому просторі шихти. Ці міхури представлені переважно наступними газами: CO_2 , SO_2 , N_2 , O_2 , H_2O . Утворення і підйом цих міхурів є закономірним і необхідним чинником процесу скловаріння. Без них не може відбутися гомогенізація розплаву скла. Вважається, що неможливо отримати гомогенне скло з чистих оксидів, коли відсутні процеси газоутворення. Ці міхури повинні повністю самочинно видалитися з розплаву скла до завершення стадії освітлення. Їх наявність у скломасі, що надходить на виробіток, свідчить про незавершеність стадії освітлення. Для їх ліквідації потрібно збільшувати температуру і (або) час варіння. Суттєво сприятимуть процесу освітлення барботаж скломаси, донний електродігрів.

Повністю освітленою скломаса вважається такою, що позбавлена видимих газових вмикань. Але при цьому в скломасі ще залишається велика кількість розчинених газів. Ці гази можуть знову утворити міхури, якщо зміниться стан рівноваги у випадку подальшого підйому температури і зменшення розчинності газів. Тому таке підвищення температури може стати причиною перенасичення розчиненого газу. Розчинність всіх газів (за винятком парів води) зменшується з підвищенням температури. При цьому йдеться про вторинні міхури. Вони, як правило, мають маленькі розміри (до 0,8 мм) та називаються «мошкою». Вони представлені у вигляді численних об'ємних скупчень. Це є серйозна вада скловаріння, оскільки від цих міхурів дуже важко позбавитись. Їх підйом дуже уповільнений через занадто маленький розмір. Існує універсальне правило запобігання появи «мошки», - це недопустимість подальшого підйому температури після повного освітлення скломаси.

Окрім зазначених типових причин появи міхурів можуть мати місце і інші надзвичайні причини.

Можливе утворення міхурів за рахунок хімічної взаємодії відновної зони полум'я, що може містити піролітичний водень, з компонентами скла. Такі міхури містять водяну пару та (або) водень.

Розчинність окремих газів залежить також від складу розплаву. Швидка зміна розчинності, що є причиною вторинного утворення міхурів, може відбутися при взаємодії різних за складом розплавів скла. Хімічна розчинність газів, за винятком азоту, зменшується з ростом вмісту SiO_2 . Тому контакт високо- і малокремнеземистого розплаву, наприклад в оточенні зерен піску, що розчиняються, може призвести до утворення міхурів. Причиною утворення міхурів внаслідок взаємодії різних розплавів може бути розчинення вогнетривів на границі зі склом. Розчинення таких складових частин вогнетривів, як SiO_2 і Al_2O_3 , може обумовити зниження розчинності SO_3 , CO_2 , H_2O або O_2 , завдяки підвищенню кислотності, і, як наслідок, викликати утворення міхурів.

Особливий вид міхурів, що зустрічаються в склі, може бути викликаний появою напруг розтягання, що з'являються при охолодженні великих мас скла. Так можуть утворюватися так звані «вакуумні» міхури.

Міхури можуть виникати від сторонніх забруднень. Забрудненнями, що утворюють міхури у скломасі, можуть бути тверді, рідкі або газоподібні. Вони при взаємодії зі скломасою стають причиною утворення міхурів або самі, або як учасники хімічної реакції, що призводить до виділення газів.

Тверді та рідкі забруднення містять речовини, що безпосередньо потрапляють у розплав (пил, конденсат, сажа, нафта). Іноді можливе й

непряме потрапляння забруднень, що містяться у вогнетривах або металах і утворюючих мішурах у результаті корозії останніх.

Не можна повністю виключити потрапляння часток заліза в розплав, наприклад з боєм. Маленький шматок заліза може виділяти мішури тижнями та місяцями. Внаслідок взаємодії зі скломасою залізо частково розчиняється та утворює мішури з коричневим або зеленим фарбуванням на краях і свілями, що тягнуться за ними і які вказують на їхнє походження.

Вуглецьвміщуючі включення у вогнетривах можуть викликати особливо інтенсивне утворення міхурів. Ці включення у вогнетривах можуть з'явитися при їх виготовленні, наприклад у відновному режимі випалу або електроплавці плавнелитих вогнетривів. Підвищену небезпеку являють собою також зерна карборунду SiC, що залишаються при шліфуванні і поліруванні поверхні вогнетривів.

Присутність сульфатів може викликати появу так званих «лужних міхурів». В термінології скловиробників «луг» – це розплав сульфату натрію, що не розчинився в скломасі. Утворення таких лугів може бути викликано як добавками Na₂SO₄, що перевищують насичення, так і високим вмістом SO₂ у димових газах. Луги залишаються в склі у вигляді крапельок і при охолодженні частково кристалізуються. Назва «мішури» для таких крапельок є умовною, оскільки окрім газової фази (SO₂) переважно складаються з Na₂SO₄. Часто вони при охолодженні кристалізуються. Крапельки лугів так само, як мішури, при формуванні скла можуть витягатися в довжину. Такі мішури можуть утворюватися у склі, звареному і без сульфату (содова шихта). Пилоподібна сода може осаджуватися на склі та утворювати краплі. При взаємодії із пічною атмосферою, що містить SO₂+O₂, вони перетворюються в луги по реакції:



Газоподібними забрудненнями є гази, які потрапляють у розплав безпосередньо при перемішуванні або інших механічних впливах або з пор вогнетривких матеріалів.

Імовірним джерелом утворення міхурів є випадок, коли газові мішури утворюються шляхом вивільнення газів, що перебувають у замкнутих порах і порожнинах брусів, з яких складений басейн печі, якщо вони розкриваються в процесі корозії вогнетриву. Утворюється тим більше міхурів, чим швидше кородують вогнетрив, чим вище їх пористість і чим нижче в'язкість скла. Плавнелиті вогнетриви завдяки своїй низькій пористості виділяють мінімум міхурів. Керамічні вогнетриви виділяють у десятки разів більше міхурів, ніж плавнелиті.

При одержанні прокатного армованого скла внаслідок вдавнення дроту у склі можуть з'явитися замкнуті міхури повітря. Міхури, що містять повітря на початку та на кінці краплі скла, можуть з'явитися у результаті відрізу ножицями.

Якщо на вогнетривах живильника є подряпини або поверхня кільця вихідного отвору має дефекти, то при русі плунжера нагору в скломасу може засмоктуватися повітря і на виробах з'являться повітряні міхури.

Свілі

Свілі - це видимі, близькі за складом ділянки скломаси, які в більшому або меншому ступені вкраплені в неї. Вони часто мають нитковидну форму і майже завжди мають неправильні та розмиті обриси. Свілі виникають внаслідок недосконалості гідродинамічних процесів і неповного фізико-хімічного процесу розчинення.

Вважається, що при виникненні свілей відсутні поверхні поділу окремих фаз, а утворюються дифузійні прикордонні шари. Ці склоподібні включення можуть відрізнятися від навколишньої маси не тільки за хімічним складом, але й термічним і (або) структурним станом. Окрім того, свілі мають інший показник заломлення, ніж основне скло. Тому, навіть при відсутності можливого забарвлення, вони помітні візуально, що значно погіршує оптичні характеристики скла.

Процес позбавлення від свілей зветься гомогенізацією скломаси. Для кожного типу скла існує чітке уявлення про те, у якому ступені воно повинне бути гомогенне. Оптичне скло повинне бути, на скільки це можливо, більш високої якості. Для інших типів стекол є межа, вище якої не економічно поліпшувати гомогенність, якщо вона достатня для стекол даного призначення.

Найчастіше свілі утворюються через неякісне готування шихти. Розрізняють свілі, збагачені та збіднені кремнеземом або глиноземом. Таким чином, запорукою подальшої ефективної гомогенізації скломаси є ретельне готування шихти. Поверхня контакту компонентів сировинних матеріалів, що беруть участь у реакції, залежить від їх гранулометричного складу. Оптимальна поверхня контакту повинна бути по можливості велика. Розподіл компонентів в об'ємі та часі повинен бути, по можливості, статистично однорідним. Для цього необхідно забезпечити винятково ретельне перемішування сировинних компонентів. Повинна бути достатня вологість шихти. Шихту після змішування, а іноді й у процесі змішування, воложать, що дозволяє, з одного боку, запобігти розшаруванню під час транспортування; з іншого боку, при зволоженні зерна піску покриваються лужною плівкою, що утворюється внаслідок часткового розчинення плавнів у водяній плівці. Завдяки цьому, навіть після можливого висихання, спостерігається прискорення варки і гомогенізації.

Свілі, можуть виникати при випаровуванні деяких компонентів, наприклад лужних. При цьому поверхневий шар скломаси збагачується кремнеземом і утворює свілі. Під випаровуванням розуміють зникнення компонентів із шихти та розплаву в результаті розкладання (хімічного та термічного) і випару.

Видалення летучих компонентів з розплаву скла відбувається вже при порівняно низьких температурах (900 °С). Внаслідок їх зникнення виникають концентраційні профілі в нерухливій скломасі, які ведуть до утворення свілей при перемішуванні поверхневих шарів із глибинними. Випаровуються луго-, боро-, плумбум-, фторвміщуючі та деякі інші компоненти. Отже, поверхневий розплав складається принципово з іншого скла, ніж розплав у масі.

Причиною утворення свілей може бути також пічна атмосфера. Вплив пічної атмосфери на розплав скла дуже суттєвий. Це відноситься насамперед до кольорових і сульфатних стекел, які дуже реагують на коливання окислювально-відновного потенціалу факела. Важливо також підтримувати постійні температурні умови, тому що кожному температурному рівню відповідає певний стан рівноваги, який не можна порушувати. У стеклах, які завдяки катіонам, що містяться в них зі змінною валентністю (сульфідам і селенідам), міняють своє забарвлення залежно від пічної атмосфери, можуть виникати кольорові свілі.

Значну небезпеку представляє відновна атмосфера для свинцевих стекел. Вони легко розкладаються з виділенням кисню та металевого свинцю. Металічний свинець збирається на дні горщиків або ванних печей у вигляді крапель або корольків. Таким чином, він вилучений з розплаву, може обумовлювати утворення свілей у поверхневому шарі.

Якщо під впливом зовнішніх умов, наприклад, відновної пічної атмосфери, відбудеться підвищення поверхневого натягу у верхньому шарі скломаси, то він буде витиснутий з поверхні вглиб скломаси. Плівка розривається та відкриває доступ до поверхні новим порціям розплаву із глибинних шарів.

Свілі найчастіше утворюються із продуктів розчинення в скломасі вмісту контактних шарів, що виникають на границі розплав-вогнетрив. Поступове розчинення вогнетривів призводить до утворення свілей. Місце найбільш сильного роз'їдання вогнетривів - рівень дзеркала скломаси. Це є місце самого інтенсивного збагачення розплаву глиноземом. Границя дзеркало - вогнетрив являє собою взагалі критичне місце, де виникають свілі, оскільки кожна зміна рівня дзеркала скломаси спричиняє відрив або скупчення продуктів корозії вогнетриву, що виділилися в цій зоні. Тому необхідно строго підтримувати рівень скломаси.

Через випаровування соди із шихти виникає корозія динасу склепіння печі. Значне забруднення скломаси свілями може статися від стікаючих крапель евтектичних розплавів. Падаючі зі склепіння, краплі утворюють вузлики свілей.

Летючість і пиловинос можуть бути джерелом утворення свілей. Ці явища призводять до зміни складу скла, які хоча й локально обмежені, але при дуже великій поверхні розплаву ведуть до значного свілеутворення.

Свілі можуть бути викликані введенням склобою. Варіння шихти з добавкою склобою протікає, загалом, краще, ніж без нього. Здатність скла швидко насичувати свою поверхню складовими частинами атмосфери, насамперед водою, є причиною того, що кожна поверхня шматка склобою відрізняється за складом від іншої маси й у розплаві залишається у вигляді прикордонної свілі. Якість розплаву явно залежить від різної передісторії завантаженого бою: чи піддавалися колись вільні поверхні тільки атмосферному впливу або вони вимивалися водою. Певне порушення однорідності скла може виникати від того, що використаний бій і скломаса мали різний склад.

Гомогенізації в першу чергу сприяє одночасний процес освітлення. Міхури сприяють гомогенізації завдяки тому, що піднімаються через розплав до поверхні. При цьому свілі розтягуються (не прориваються). У процесі освітлення неоднорідності (свілі) розтягуються в тонкі плівки, розташовані між численними міхурами. Чим тонше ця плівка та волосок свілі, тим коротше будуть шляхи дифузії й тим швидше протікає гомогенізуючий масообмін між областями різного складу.

Швидке позбавлення від свілей можливе не тільки за рахунок освітлення, але ще й за допомогою механічного перемішування, як це прийнято в оптичному склі.

Тверді включення

Всі тверді включення в склі, незалежно від їхнього походження, іноді називаються каменями. До них відносяться: непроварена шихта; важкорозчинні сторонні включення, що випадково потрапили із шихтою в розплав; шматочки вогнетривів кладки печі, що не розплавилися; матеріали, внесені ззовні в розплав; продукти кристалізації розплаву скла.

Каміні є грубими пороками. Каміні порушують прозорість скла та погіршують зовнішній вигляд виробу. Каміні стають концентраторами механічних напружень, що створює підвищену небезпеку розтріскування. Вона тим сильніше, чим більше різниця температурних коефіцієнтів розширення каменю та навколишнього скла. Такі місцеві напруження неможливо усунути навіть ретельним відпалом. Особливо небезпечно, якщо температурне розширення твердого включення більше, ніж ТКЛР

скла, внаслідок чого в його прикордонному шарі утворюються напруги розтягання, які більш небезпечні ніж напруги стиску.

В каменях або продуктах кристалізації зустрічаються наступні типи кристалів.

Оксид кремнію SiO_2 . Стекла (сировинні матеріали) і вогнетриви, з яких складені ємності для розплаву, містять великі кількості кремнезему у вільній формі або у вигляді сполук (силікатів). Тому більша частина сторонніх включень, названих каменями, містить кремнезем або повністю складається з нього. Кремнезем зустрічається у вигляді відомих модифікацій: кристобаліту, тридиміту або кварцу.

Оксид алюмінію Al_2O_3 . Наступним найчастішим оксидом, що зустрічається у вигляді пороку скла або в чистому виді, або в сполуках, є глинозем. У каменях корунд зустрічається або у формі оплавлених круглих зерен, які відрізняються від кварцу більш високим показником заломлення, або у вигляді тонких гексагональних табличок (рекристалізація). Первинні круглі зерна в більшості випадків утворюються з керамічних високоглиноземистих вогнетривких матеріалів.

Оксид цирконію (бадделіт) ZrO_2 і силікат цирконію (циркон) $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$. Складна промисловість застосовує в пічному будівництві вогнетривкі матеріали, що містять сполуки цирконію. Однієї із груп вогнетривів є плавеноліт бадделіто-корундові вироби.

Оксиди інших металів. Серед них: оксид хрому, хроміт, оксид заліза та глиноземиста шпінель.

Силікати кальцію і магнею. У потрібній системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ область промислових стекол лежить поблизу поля рівноваги кристалів воластоніту та девітриту. У воластоніта $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ відомі дві його модифікації. Девітрит $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ – найбільш типовий продукт кристалізації промислових розплавів скла. *Діонсид* $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ найчастіше зустрічається у вигляді каменів, що утворюються внаслідок кристалізації але тільки в промислових стеклах, що містять значну кількість MgO . Це можуть бути сфероліти або довгі тонкі призми.

Алюмосилікати. *Мулліт* $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ міститься майже у всіх глиноземвміщуючих вогнетривах. У каменях, що утворилися з таких вогнетривів, муліт часто перекристалізовується у форму довгих тонких голок.

Причиною появи каменів може бути неякісно приготовлена шихта із забруднення бою. Небезпека появи залишків шихти у вигляді каменів тим більше, чим крупніше розмір зерен застосовуваних сировинних матеріалів, чим гірше перемішана шихта, і чим менше тривалість варіння. Щоб уникнути появи шихтних каменів необхідно не тільки ретельно перемішати шихту, але й доставити її до печі без розшарування.

Головним джерелом металевих включень у склі є забруднення в шихті. Додаток стороннього або покупного бою створює небезпеку забруднення бою металом. Дрібні шматочки заліза можуть не піддатися магнітній сепарації та потрапити у ванну піч із шихтою. Потім вони можуть «пропливти» через ванну піч на мішурах, що утворилися з них же, і як камінь потрапити в готове скло.

Можливі випадки появи елементарного кремнію. Відповідальним за утворення кремнію є металічний алюміній, наприклад із корок від пляшок. Завдяки його впливу діоксид силіцію кварцового піску при плавленні шихти відновлюється до елементарного кремнію.

2.6. Контрольні завдання та запитання

1. Які оксиди зменшують в'язкість силікатних стекел?
2. Які оксиди надають складний вплив на в'язкість силікатних стекел?
3. Які оксиди «скорочують» силікатні стекла?
4. Який фізичний зміст коефіцієнту динамічної в'язкості?
5. В яких технологічних процесах потрібно враховувати поверхневий натяг скловидних розплавів?
6. Чому спонтанна кристалізація скловидних розплавів негативно позначається на властивостях скляних виробів?
7. Які види кристалізації можуть мати місце в технології скла?
8. Які фактори впливають на кристалізаційну здатність скломаси?
9. Яким чином, користуючись діаграмами стану, можна корегувати кристалізаційну здатність скломаси?
10. Чому для виробництва традиційних тарних та листових стекел система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ має бути доповнена оксидами $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$?

ГЛАВА 3. ХІМІЯ СКЛОУТВОРЮЮЧИХ РОЗПЛАВІВ

3.1. Силіцій і кисень у силікатних стеклах

Атом силіцію в нормальному стані має електронну конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, а в збудженому стані — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$, тобто в збудженому стані має 4 неспарених електрони — один на $3s$ і три на $3p$ -орбіталах. При утворенні зв'язків для атома силіцію характерна sp^3 -гібридизація цих орбіталей з утворенням чотирьох рівноцінних гібридних sp^3 -орбіталей, орієнтованих у просторі до чотирьох вершин правильного тетраедра під кутом $109^\circ 28'$ один до одного.

Треба також зазначити, що в атома силіцію в третьому електронному шарі ($n=3$, максимальне число електронів $2n^2=18$) залишаються вакантними (незайнятими електронами) всі $3d$ -орбіталі (п'ять квантових комірок). В атомі кисеню енергетичні рівні $2s$ і $2p$ -орбіталей близькі одна до одної, що сприяє їхній гібридизації, причому можливими варіантами для атома кисеню є sp^3 -, sp^2 - і sp -гібридизації орбіталей, а в утворенні зв'язків можуть брати участь всі шість електронів зовнішнього (другого) електронного шару. У цьому шарі в атомі кисеню перебувають два неспарених електрони, які можуть утворювати зв'язок по обмінному механізму, і дві пари спарених електронів. Останні можуть утворювати зв'язок по донорно-акцепторному механізмі, однак для цього в атомів-партнерів по зв'язку повинні бути вільні орбіталі, здатні приймати спарені електрони атома кисеню. Такими орбіталами в атомі силіцію можуть служити вакантні $3d$ -орбіталі.

При утворенні зв'язку з киснем атом силіцію використовує свої 4 гібридні sp^3 -орбіталі, тетраедрично розташовані в просторі. За рахунок перекривання цих орбіталей з однією із двох $2p$ -орбіталей атома кисеню з неспареними електронами утворюють чотири рівноцінні одинарні σ -зв'язки, тобто виникає тетраедрична група $[\text{SiO}_4]$ з кутом зв'язку O-Si-O , рівним $109^\circ 28'$. При цьому кожний атом кисеню використовує на цей зв'язок один зі своїх неспарених електронів на $2p$ -орбіталі.

Можна припустити, що при утворенні зв'язку Si-O-Si (тобто при зв'язуванні тетраедричних груп $[\text{SiO}_4]$ через загальні атоми кисеню) атом кисеню віддає для зв'язку із другим атомом силіцію насамперед свій другий неспарений електрон на $2p$ -орбіталі. Оскільки різні p -орбіталі розташовані в просторі під кутом 90° один до одного, кут зв'язку Si-O-Si у цьому випадку повинен бути прямим.

Механізм утворення зв'язків атомом кисеню із двома атомами силіцію, що пояснює виникнення кута зв'язку, можна представити наступним чином (рис. 3.1).

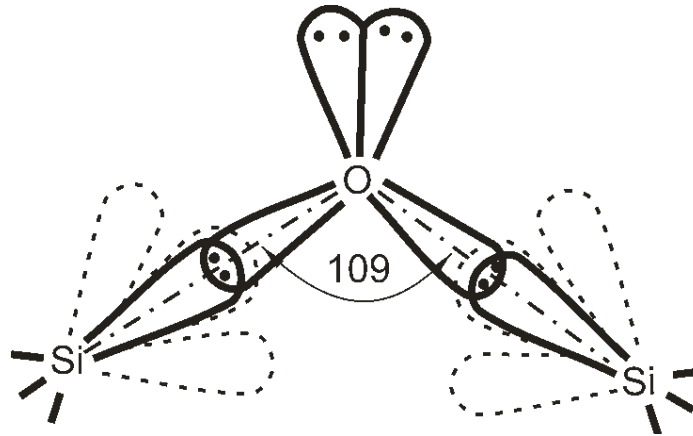


Рис. 3.1. sp^3 -гібридизація атомів кисню в структурі скла

При sp^3 -гібридизації орбіталей атома кисню змішуються одна $2s$ - і три $2p$ - орбіталі з утворенням чотирьох гібридних sp^3 - орбіталей, спрямованих тетраедрично під кутом $109^\circ 28'$ по відношенню друг до друга. На двох із цих чотирьох гібридних орбіталей перебуває по одному неспареному електрону. Ці орбіталі утворюють два σ -зв'язки із двома атомами силіцію за рахунок перекривання з одною sp^3 - орбіталлю кожного атома силіцію. Дві інші гібридні sp^3 - орбіталі атомів кисню, на яких перебувають спарені електрони, участі в утворенні зв'язків не приймають.

Однак численні рентгенографічні та нейтронографічні дослідження показують, що кут зв'язку Si-O-Si не становить 90° , а змінюється в різних модифікаціях кремнезему та силікатах у кристалічному та скловидному станах у досить широких межах від 120° до 180° .

Цей факт є досить важливим, тому що кут зв'язку визначає взаємне розташування тетраедричних груп $[SiO_4]$ у просторі і, отже, структуру та властивості різних силікатів.

Структурна модель *скловидного оксиду силіцію* легко описується правилами Захаріасена. Кристалохімічні тетраедри в структурі поєднуються через всі чотири вершини, утворюючи нескінченну тривимірну сітку. Кожний атом кисню пов'язаний із двома атомами силіцію, які перебувають у центрах зв'язаних тетраедрів. Мінімальна відстань Si-O у структурі кремнезему становить – $0,162$ нм, а мінімальна відстань O-O – $0,264$ нм. Ці значення відповідають величинам для кристалічного кремнезему і силікатних мінералів. Можливі тільки незначні коливання цих величин, що обумовлює високий ступінь порядку на коротких відстанях у межах основного будівельного блока-тетраедра.

Порушення порядку в такій структурі відбувається за рахунок зміни кута Si-O-Si між сусідніми тетраедрами, а також завдяки можливості обертання сусідніх тетраедрів відносно силоксанового зв'язку. Значення кута Si-O-Si знаходяться в інтервалі від 120° до 180° , з максимальною

ймовірністю $\sim 144^\circ$. Значення кутів Si-O-Si в склі відрізняється не більше ніж на $\pm 10\%$ від даної величини.

Про відносний внесок іонної і ковалентної складової в зв'язок Si – O можна судити виходячи з так званого ступеню іонності зв'язку, який визначається (у відсотках), як співвідношення:

$$i = 100 \cdot (\text{ефективний заряд атома}) / (\text{формальний заряд}), \quad (3.1)$$

де ефективний заряд атома визначається як різниця між реальним числом електронів, що знаходяться біля атома, який задіяний в хімічному зв'язку, і загальним числом електронів в нейтральному атомі. Таким чином, ступінь іонності зв'язку показує наскільки електронна пара в зв'язку Si – O зміщена в бік більш електронегативного атома кисню. В залежності від того, який експериментальний метод був використаний, величини ефективного заряду для атомів силіцію та кисню в одних і тих же сполуках можуть суттєво відрізнятися. За останніми даними ступінь іонності зв'язку Si – O в кремнеземі складає 25...35 %. При цьому для силосанових зв'язків в кремнекисневих октаедрах (як в стішовиті) характерна дещо більша ступінь іонності ніж для зв'язків в кремнекисневих тетраедрах (як в кварці та інших мінералах).

3.2. Особливості одержання силікатних стекол

Виробництво чистого скловидного кремнезему (кварцового скла) пов'язане із серйозними технологічними ускладненнями, тому що це можливо лише в умовах достатньо високих температур (1750...1900 °C). Останньою обставиною в першу чергу і пояснюється необхідність додавання до кремнезему інших більш легкоплавких компонентів у виробництві силікатних стекол.

По поширеності в побуті і в техніці з силікатними стеклами не можуть зрівнятися ніякі інші класи стекол. Вирішальні переваги силікатних стекол обумовлені їхньою дешевизною та широкою економічною доступністю, значною хімічною стійкістю в найпоширеніших хімічних реагентах і газових середовищах, високою твердістю, порівняльною простотою промислового виробництва.

Області склоутворення в деяких подвійних силікатних системах показані на рис.3.2.

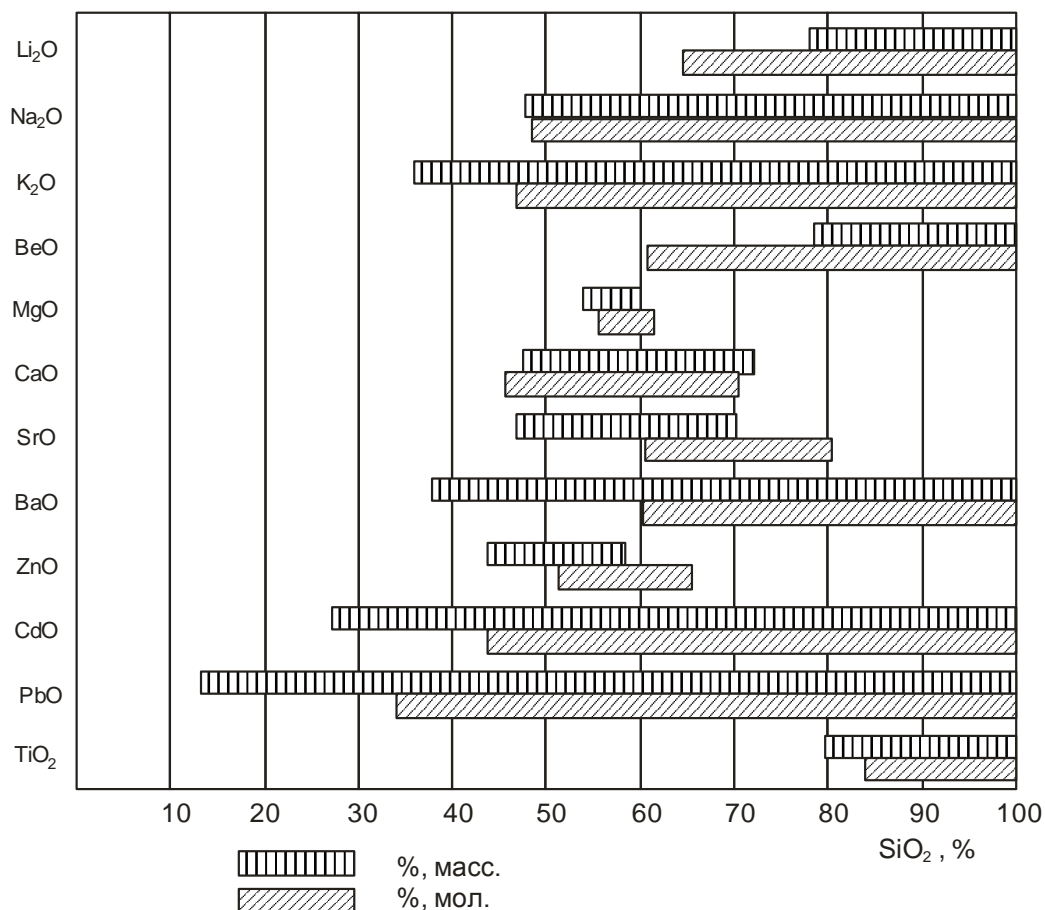


Рис. 3.2. Области склоутворення в подвійних силікатних системах

В багатьох подвійних силікатних системах при плавленні відбуваються процеси ліквідації, тобто спостерігається рідинна незмішуванність. Системи, що ліквіують в розплавленому стані, непридатні для одержання однорідних стекел. Що ж стосується ліквідації у високов'язкому склі, то цей процес вимагає більшого або меншого часу для свого початку та завершення. Тому в певних умовах охолодження і служби, багато високов'язких систем, потенційно здатних до ліквідації, залишаються практично однорідними.

По вищому вмісту SiO₂ області склоутворення або доходять до 100 % SiO₂, або граничать із областями ліквідації в розплавах; у лівій частині області склоутворення граничать із областями розплавів, що швидко кристалізуються. Нижні границі значною мірою умовні, тому що залежать від швидкості охолодження. Границі метастабільної ліквідації, що відбувається в стеклах нижче температур ліквідусу, на рис. 3.2 не враховані.

Склоутворюючі склади з подвійних систем за рідкісним винятком (PbO-SiO₂, Na₂O-SiO₂) не знаходять застосування в практиці через їх високу схильність до кристалізації, низькі технологічні характеристики та

ін. Промислові стекла одержують, як правило, на основі складних систем, що містять від трьох до десяти та більше компонентів.

Закономірності в зміні властивостей силікатних стекел обумовлені утворенням немісткових атомів оксигену, які знижують зв'язність розплаву. Структуру можна розглядати як сітку із силіцій-оксигенних тетраедрів із розривами в неї, які обумовлюють утворення немісткових атомів оксигену. Кожний немістковий атом оксигену повинен бути пов'язаний із прилеглим лужним іоном, щоб забезпечити локальну електричну нейтральність. Ці лужні іони займають порожнечі в структурній сітці та зменшують вільний об'єм структури. Концентрація немісткових атомів оксигену збільшується, а місткових атомів оксигену знижується пропорційно концентрації лужного оксиду, доти, поки зберігається скло утворююча сітка.

Містковий атом оксигену належить кристалохімічному тетраедру наполовину ($n/2$), немістковий – повністю ($n/1$). Тетраедр, що містить немістковий оксиген, здобуває негативний заряд, який дорівнює числу немісткових атомів оксигену (рис. 3.3).

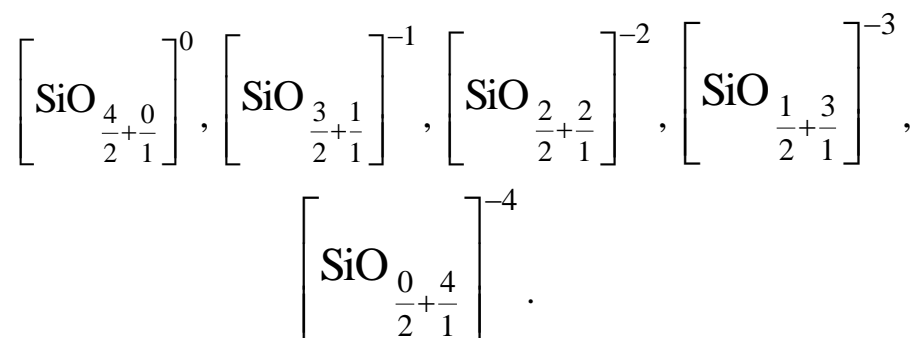


Рис. 3.3. Типи кристалохімічних тетраедрів в структурі силікатних стекел

Таким чином, додавання іонів-модифікаторів призводить до розупорядкування сітки скла та появи немісткових атомів оксигену.

3.3. Одержання стекел на основі системи $\text{Me}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

Додавання, наприклад, лужного оксиду призводить до перебудови структури з підвищенням вмісту більш ізольованих тетраедрів з більшим умовним зарядом (рис.3.4).

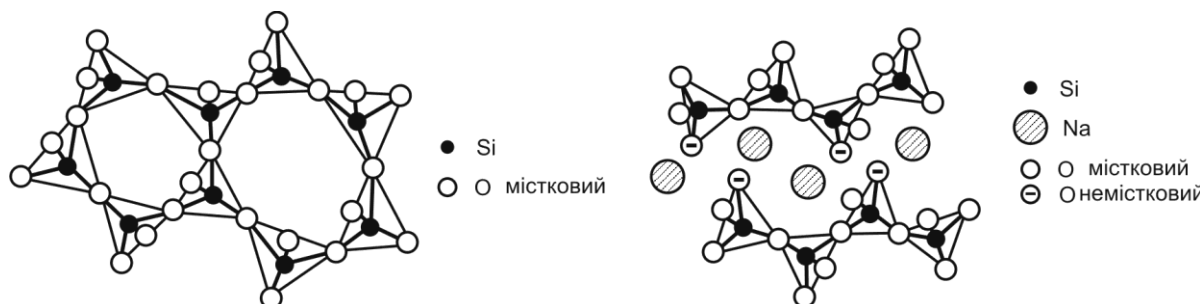


Рис. 3.4. Деполімерізація сітки кварцового скла при введенні оксидів лужних металів

Якщо припустити, що перехід до структури з тетраедрами з більшим зарядом відбувається після повного завершення формування структури з тетраедрами попереднього типу (меншого заряду), то можна розрахувати частку тих або інших тетраедрів у сітці скла як функцію вмісту лужного оксиду (рис. 3.5). Це відповідає зсуву на рис.3.5 зліва праворуч.

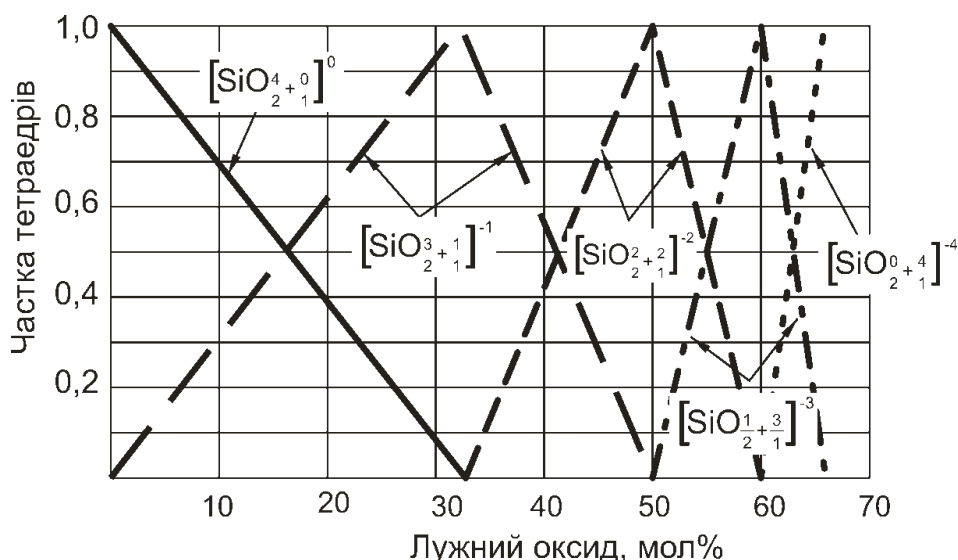


Рис. 3.5. Вплив вмісту лужного оксиду на відносні теоретичні концентрації структурних груп у лужносілікатних стеклах.

Зниження зв'язаності структури призводить до швидкого та монотонного зменшення в'язкості силікатних розплавів при малих домішках лужного оксиду. При значному збільшенні концентрації лужного оксиду його вплив на в'язкість зменшується, і при вмісті R_2O більше 10...20 мол. % воно стає досить слабким.

Оксид натрію Na_2O , як найбільш дешевий, входить до складу більшості промислових стекол і, перш за все до складу тарного і листового скла. Оксид калію K_2O також широко застосовується в промислових стеклах, особливо оптичного скла та кришталю. Оксид літію Li_2O

використовують у виробництві технічних ситалів. Оксиди рубідію та цезію в практичному склоробстві не використовуються.

Природа лужного оксиду незначно впливає на в'язкість розплаву. Хоча ізотермічна в'язкість зменшується в ряду: Cs>Rb>K>Na>Li, однак відмінність у кількісному відношенні між оксидами невеликі в порівнянні із впливом концентрації самого оксиду.

Силікатні системи, як правило, характеризуються монотонною зміною багатьох властивостей залежно від вмісту Me_2O . З підвищенням вмісту лугів у подвійних системах Me_2O-SiO_2 в'язкість, хімічна стійкість, електроопір монотонно зменшуються, а діелектричні втрати та коефіцієнт самодифузії іона Me^+ зростають.

Вплив оксидів лужних металів на властивості скла у багатьох випадках виявляється можливим зв'язати з радіусом іонів Me^+ (правило радіуса).

В ряду лужних металів від Li до Cs має місце суттєве зростання розміру їх іона. Оскільки ці іони займають порожнечі між структурних тетраедрів, то розмір цих іонів впливає на будову скла і, як наслідок, опосередковано, – на деякі властивості. Водночас із збільшенням радіуса зменшується потенціал катіона Z/R і сила поля катіона Z/R_2 . Таким чином ці фактори є взаємопов'язаними.

Додавання лужних іонів до будь-якого оксиду-склоутворювача викликає збільшення щільності системи. Навіть Li_2O , чия молекулярна маса у два рази менше маси кремнезему, збільшує щільність силікатних, боратних і германатних стекол при заміщенні частини основного склоутворюючого оксиду.

Введення літію або натрію зменшує молярний об'єм. Це означає, що вони викликають стискання структурної сітки. Навпроти, калій, рубідій і цезій збільшують молярний об'єм стекол.

В результаті великі іони, наприклад цезій, можуть збільшити вільний об'єм структурної сітки, тоді як маленькі іони з великою силою поля, наприклад літій, її зменшують.

Додавання до оксиду кремнію іонів-модифікаторів призводить до заповнення порожнеч. Це перешкоджає вигину зв'язків і, отже, підвищує КТР. КТР бінарних лужно-силікатних стекол зростає в ряді $Li < Na < K$. Збільшення КТР відбувається в результаті зростання кількості немісткових атомів оксигену, що підсилюють асиметрію зв'язку Si-O, і внаслідок заповнення порожнеч, що перешкоджає вигину зв'язків.

Це добре ілюструється проникністю атомів гелію в стеклах. У загальному випадку для силікатних стекол проникність гелію зменшується при збільшенні концентрації іонів-модифікаторів. Іони-модифікатори займають порожнечі в сітці та цим перешкоджають дифузії малих атомів

гелію. Іони літію стискають структурні порожнини, тому Li_2O ефективно зменшує проникність гелію. Іони натрію, що займають аналогічні позиції, слабо ущільнюють структуру, тому в порівнянні з іонами літію вони менш ефективно зменшують проникність газів. Іони калію, рубідію та цезію збільшують об'єм структурної сітки. Вони також заповнюють порожнечі та знижують проникність гелію, але в меншому ступені, ніж іони натрію. Таким чином, проникність гелію для лужно-силікатних стекол, що містять рівні кількості лужних оксидів, зменшується в ряді $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$.

Властивості, обумовлені міграцією лужних іонів Me^+ (дифузійна рухливість, електропровідність, діелектричні втрати), природно, повинні залежати від розміру іонів. Чим більше розмір іона, тим за інших рівних умов важче протікає дифузія, слабкіше провідність і менше діелектричні втрати. Цей висновок дійсний, в основному, для області середніх концентрацій лугів (15...25 %).

Чітко залежить від радіуса іонів Me^+ і схильність систем $\text{Me}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ до кристалізації. Спостерігається зниження кристалізаційної здатності разом із збільшенням іонного радіуса компонента, що додається. Так, наприклад, добре відома висока кристалізаційна здатність літієвих стекол і мала – калієвих.

Відповідно до правила радіуса різко зменшується зі збільшенням радіуса лужного іона поверхневий натяг розплавів подвійних силікатних систем еквімолекулярного складу.

У складній залежності від складу перебуває в'язкість. При високих температурах при вмісті 20...35 % Me_2O в'язкість зменшується в ряді: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$. Однак в області високих концентрацій Me_2O залежність стає зворотною.

Вплив лужних оксидів на в'язкість в області розм'якшення не підкоряється правилу радіуса. Температуру, що відповідає в'язкості $\eta = 10^{12}$ Па·с, найбільш сильно знижує Li_2O , потім Rb_2O , K_2O , Cs_2O і, нарешті, Na_2O . Така ж неправильна послідовність спостерігається та для температур, що відповідають в'язкості $\eta = 10^{10}$ Па·с.

Показники заломлення лужно-силікатних стекол збільшуються з ростом вмісту лужного оксиду. Поляризуємість катіона збільшується зі зменшенням сили поля іонів, тому калійвміщуючі стекла мають більш високий показник заломлення, ніж натрійвміщуючі стекла.

Інші властивості (хімічна стійкість, мікротвердість, мікрокрихкість) перебувають у чіткій залежності від радіуса іонів Me^+ . Швидше всього руйнуються в хімічних реагентах цезієво- і рубідієво-силікатні стекла, тоді як літієво-силікатні стекла найбільш стійкі.

У ряді від літєвих до калієвих стекол зростає мікрокрихкість і зменшується мікротвердість. Вплив різних оксидів Me_2O на властивості відповідно до правила радіуса якісно зберігається і при переході від подвійних до більш складних систем, крім випадків, пов'язаних із принциповою зміною структури стекол.

3.4. Одержання стекол на основі системи $Me_2O - Me''_2O - SiO_2$

Встановлені закономірності можуть різко змінюватися при переході до стекол, що містять одночасно іони двох чи трьох лужних металів.

В'язкості розплавів, що містять суміш двох і більше лужних оксидів, менше в'язкості розплавів, що містять окремі лужні оксиди в тих же молярних концентраціях. Ця аномалія має спеціальну назву — *полілужний ефект*.

Всупереч наведеним вище міркуванням про вплив радіуса катіонів на їхню рухливість, коефіцієнт дифузії натрію в калієво-силікатному склі менше коефіцієнта дифузії калію в тій же склі. У цьому випадку великий іон K^+ рухається швидше іона Na^+ , що має менший радіус. Подібними фактами і обумовлена необхідність відрізнити гетеродифузю від самодифузії. Гетеродифузія завжди відбувається з набагато меншою швидкістю, ніж самодифузія, тому що енергія активації процесів гетеродифузії завжди вище.

Таким чином, лужні іони одного типу мають значний гальмуючий вплив на рух лужних іонів іншого виду.

Дволужний ефект найбільш сильно проявляється у вигляді мінімумів на кривих електропровідностей і діелектричних втрат твердих стекол при температурах нижче T_g . Особливо сильно виражений мінімум на кривій «питома електропровідність — склад» у системі $Li_2O-Cs_2O-SiO_2$, трохи слабше — у системі $Li_2O-K_2O-SiO_2$, ще слабше в системах $Li_2O-Na_2O-SiO_2$ і $Na_2O-K_2O-SiO_2$. Отже, чим більше різниця в розмірах співіснуючих лужних іонів, тим сильніше виражений дволужний ефект.

Ефект найбільш виражений в області 10...17 % ($Me'_2O + Me''_2O$). З ростом концентрації лужного оксиду провідність лужносилікатних стекол збільшується. При одній і тій же концентрації лужного оксиду спостерігається незначне зменшення електропровідності стекол у ряді $Na > K > Rb > Cs$.

При підвищенні температури і зменшенні сумарного вмісту лужних оксидів ефект стає менш значним, поступово розмивається і зникає. Дволужний ефект також властивий стеклам з іншими ніж SiO_2 склоутворювачами (B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5) і мало залежить від природи присутніх оксидів двовалентних металів.

На кривих в'язкості дволужний ефект звичайно виявляється лише при відносно низьких температурах в області розм'якшення. Найменша в'язкість у системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}=\text{const}$ відповідає співвідношенню $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}=7/3$. Температурний коефіцієнт в'язкості дволужних стекел нижче, ніж однолужних, тобто перші є більше «довгими».

До числа властивостей, що відчутно сприймають присутність двох лугів, відноситься і хімічна стійкість. Дволужний ефект виявлений при дії на скло різних середовищ — вологої атмосфери, води, HCl , NaOH , Na_3PO_4 , HF .

Введення до складу стекел системи $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})-\text{SiO}_2$ оксидів Me_mO_n – MgO , CaO , BaO , ZnO , PbO , CdO , MnO , Sb_2O_3 , TiO_2 (за рахунок вмісту SiO_2) – не нівелює ефекту, але змінює його величину. Таким чином, у багатьох випадках введення невеликої кількості іншого лужного оксиду, навіть за рахунок кремнезему, може служити засобом підвищення стійкості стекел у вологій атмосфері.

Полілужний ефект слабо відбивається на КТР лужносилікатних стекел. Відхилення від адитивності через прояв цього ефекту підсилюється з ростом загального вмісту лужних оксидів і є функцією відношення радіусів найбільшого та найменшого із присутніх у склі лужних іонів.

У випадку, коли в склі одночасно містяться натрій і калій, відхилення максимальне. Якщо відношення радіусів менше 1,6, то відхилення від адитивності позитивне. Для більших відносин радіусів ($\text{Na}-\text{Cs}$, $\text{Li}-\text{Cs}$) відхилення негативне.

Коефіцієнт дифузії домішкового іона знижується в міру збільшення різниці в розмірах між ним і основним іоном. Таким чином, у натрієво-силікатному склі коефіцієнти дифузії лужних іонів зменшується в ряді $\text{Na}^+>\text{K}^+>\text{Rb}^+>\text{Cs}^+$, а в цезієво-силікатних стеклах зменшення відбувається в послідовності $\text{Cs}^+>\text{Rb}^+>\text{Na}^+$.

На практиці іонний обмін атомів лужних металів використовують для зміцнення стекел, створюючи в поверхневій області стискаючий шар. Якщо іон в структурі скла заміщається більшим іоном із зовнішнього джерела, то через різницю в їхніх об'ємах відбувається значне напруження стиску в поверхневій зоні. Такий процес, що отримав назву *зміцнення в результаті іонного обміну* або *хімічне модифікування*, може викликати дуже великі поверхневі напруження — до 300...400 МПа. Для більшості промислових стекел зміцнення іонним обміном засновано на заміні в склі іонів натрію на іони калію із сольового розплаву. Пари натрій-калій мають високий коефіцієнт взаємодифузії.

Кристалізація поверхневого шару шляхом заміни натрію на літій — ще один спосіб зміцнення скла. Якщо скло відноситься до

лужноалюмосилікатної системи, то можливо закристалізувати тільки ту його частину, що піддалася іонному обміну. При цьому утворюються фази з дуже низьким КТР, наприклад сподумен. При охолодженні відбудеться стиск закристалізованої області та розтягання іншої маси скла.

Шар з низьким КТР може бути отриманий, якщо видалити лужні іони з поверхні лужно-лужноземельного алюмосилікатного скла. Обробка газоподібним SO₂ може використовуватися для підвищення хімічної стійкості. В результаті з поверхні видаляються лужні іони та відбувається утворення шару, збагаченого кремнеземом. Зменшення вмісту лужного компонента знижує КТР поверхневого шару та призводить до його стиску після охолодження скла.

Введення до складу стекол одночасно трьох лугів робить подальший сприятливий вплив на їхні властивості.

Ефект трьох лугів використовується при розробці рецептури кислотостійких і лугостійких емалей. Комбінування трьох лугів (Li₂O+Na₂O+K₂O) виявляється корисним і при створенні оптичних стекол, стійких проти гіроскопічних нальотів.

При варінні переважної більшості промислових стекол як плавні використовуються лужні оксиди. Вони мають схильність до випаровування. Леткість лужних оксидів швидко збільшується в ряді Li<Na<K<Rb<Cs. Ця обставина повинна бути врахована при розрахунку шихти.

3.5. Гідроген у силікатному склі

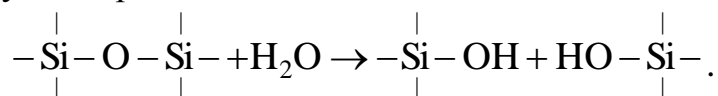
Елемент гідроген – аналог лужних металів. Якщо в практиці склоробства можливо говорити про роль, наприклад, оксиду натрію, то за аналогією можна говорити про роль оксиду гідрогену, або води. Так само як в склі, власне, немає молекул Na₂O, так і немає, як таких, молекул води. Наявність катіонів лужних металів і катіона гідрогену (протона) свідчить про той або інший ступінь деполімеризації кремнекисневої сітки. Ці катіони, особливо маленький за розміром протон, асоційовані біля не місткових атомів кисню. Таким чином, гідроген у склі у зв'язаному стані перебуває переважно у вигляді ОН-груп.

Крім того, зв'язаний гідроген у стеклах може утримуватися в складі груп Si-H, B-H та інших подібних груп. Звичайно ці групи виявляються в стеклах, які були отримані в атмосфері гідрогену або піддавалися опроміненню в цьому середовищі. В обох випадках гідридні групи можуть бути вилучені при термообробці на повітрі або у вакуумі при температурі нижче температури переходу в скловидний стан.

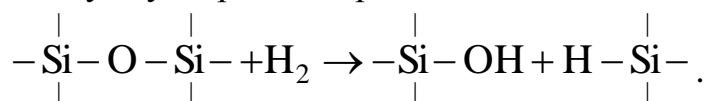
Кількість води, що може розчинятися в силікатних розплавах, дуже мала, але з нею в деяких випадках неможливо не рахуватися. Кількість води, що розчиняється в розплаві, визначається температурою, парціальним тиском парів води і хімічним складом скла. Максимальна кількість води розчиняється в розплаві, що одержаний із шихтових матеріалів, які містять адсорбційну, кристалогідратну або конституційну воду. Якщо ж у сировинних матеріалах вода відсутня, то в розплаві, хоча та у малій кількості, вона все-таки з'явиться внаслідок її поглинання з атмосфери печі. Значною мірою це стосується печей з полумєневим обігрівом, оскільки в продуктах згоряння вуглеводнів завжди міститься багато парів води.

Навіть такі заходи, як використання абсолютно зневоднених компонентів шихти і проведення процесу варіння в електричній печі, не призведуть до повного зникнення слідів води в розплаві. Тільки додаткове створення захисної атмосфери в зоні варіння (аргон, азот) або створення вакууму, дозволяють одержати скло, у якому продукти дисоціації води будуть зовсім відсутні.

Гідроксильні групи в стеклах утворюються декількома способами. Утворення груп ОН при взаємодії розплаву скла з водяною парою може бути описано наступною реакцією:



Для інших склоутворювачів протікають аналогічні реакції. Гідроксильні групи, що утворюються при взаємодії розплаву з водяною парою, досить стійкі, вони можуть бути вилучені тільки в результаті тривалої теплової обробки в атмосфері, що не містить водяної пари, при температурі вище інтервалу переходу в скловидний стан. Крім того, гідроксильні групи можуть утворитися при взаємодії скла з воднем:



При цьому гідроксильна та гідридна групи, що утворюються, менш стійкі в порівнянні з тими групами, які утворюються при взаємодії розплаву скла з молекулами води, і звичайно можуть бути вилучені при більш низьких температурах. Реакція може протікати як під час скловаріння при підвищеній температурі, так і при кімнатній температурі при опроміненні стекл, що містять розчинений водень. Групи, що утворюються, сильно відрізняються по термічній стійкості. Для видалення гідроксильних і гідридних груп, що утворюються при опроміненні, потрібна більш низька температура.

Для склоутворюючих розплавів гідроксильні групи є універсальним плавнем. В області переходу в скловидний стан спостерігається досить суттєве зниження в'язкості. Зі зростанням температури зниження в'язкості стає менш помітним. При цьому ступінь зменшення в'язкості проявляється в найбільшій мірі для розплавів оксиду кремнію. При в'язкості 10^{12} Па·с температура ізокоми для скловидного оксиду кремнію може зменшуватися на $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким чином, на процеси скловаріння значно впливають компоненти, з якими в розплав вводяться такі елементи, як водень і кисень, які знижують в'язкість оксидного розплаву. Вони можуть бути введені при використанні H_3BO_3 , NaOH , глинистих мінералів, а також шляхом зволоження вихідної шихти перед її завантаженням у піч або зміни складу її атмосфери. В результаті цього збільшується парціальний тиск парів води в паливній суміші. Заміна паливної суміші газ-повітря на суміш газ-кисень (кисневе дуття) значно підвищує вміст водяних парів в атмосфері та також, відповідно, у скляній масі.

Розчинність води в силікатних розплавах вище, ніж у чистому кварцовому розплаві. У бінарних системах $\text{Me}_2\text{O-SiO}_2$ розчинність зростає з підвищенням вмісту лугів. При цьому залежність є практично лінійною. Чим більший радіус катіону, тим вище, за інших рівних умов, розчинність води. У ряді Li-Na-K розчинність зростає (рис. 3.6).

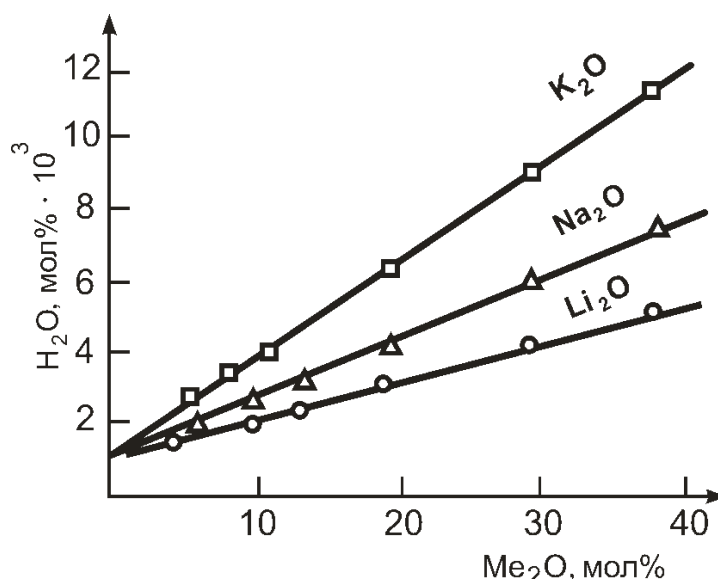


Рис. 3.6. Розчинність H_2O в розплавах скла системи $\text{SiO}_2\text{-Me}_2\text{O}$ при $1700\text{ }^\circ\text{C}$.

Як видно з рис. 3.6, розчинність води в розплаві чистого кварцового скла при $1700\text{ }^\circ\text{C}$ складає $0,0012\%$ (моль) або $0,036\%$ (мас). Розчинність води зменшується із заміщенням у системах $\text{Me}_2\text{O-SiO}_2$ частині SiO_2 оксидами лужноземельних металів MeO .

Впливом розчиненої води в розплаві на властивості кінцевих силікатних стекол у більшості випадків можна знехтувати. Зміна властивостей, які обумовлені наявністю води, є малою порівняно зі змінами, які обумовлені введенням у скло інших компонентів.

Зовсім інша ситуація має місце у випадку із кварцовим склом. Мінімальні кількості будь-яких домішок можуть кардинальним чином змінити показники тих або інших властивостей цього скла. Серед них, в першу чергу, є оптичні і радіаційно-оптичні властивості: люмінесценція, термічне потемніння, певна радіаційно-оптична стійкість та ін.

3.6. Елементи II групи і Pb у силікатному склі

В технології скла застосовуються оксиди наступних елементів II групи таблиці Менделєєва: Be, Mg, Ca, Sr, Ba (основна підгрупа) і Zn, Cd (побічна підгрупа).

Разом з цими елементами доцільно розглянути також елемент IV групи Pb, тому що вплив оксиду свинцю на перебіг процесів скловаріння багато в чому подібний оксидам перерахованих вище елементів. Однак він має і відмінні хімічні властивості. Ступінь його окислення +2 не є сталою, як у попередніх елементів. У відновних умовах він може переходити до атомарного стану Pb⁰. У всіх випадках це спричиняє різке погіршення властивостей скла. Тому використання цього оксиду завжди вимагає окисних умов проведення технологічного процесу.

Чисті двокомпонентні стекла систем MeO-SiO₂ у виробництві скла не використовуються. Для таких компонентів, як Mg, Ca, Sr, Zn інтервал склоутворювання є досить вузьким через схильність до ліквідації (рис. 3.2). З боку висококремнеземистих складів він обмежений великими областями ліквідації, з боку низькокремнеземистих складів – високою схильністю розплавів до кристалізації.

В'язкість силікатних розплавів у неліквідаційній області системи MeO-SiO₂ знижується при заміні малих катіонів лужноземельних металів великими катіонами, тобто в ряду від Mg²⁺ до Ba²⁺ і Pb²⁺.

Самі по собі оксиди MeO не є ефективними флюсами для силікатних розплавів. В'язкість лужноземельно-силікатних розплавів набагато більша, ніж в'язкість лужносилікатних розплавів. Для кальцієвосилікатного складу температура скло утворення більше ніж на 200 °C у порівнянні з натрієвосилікатним склом з тією же молярною концентрацією оксиду-модифікатору.

Звичайно оксиди MeO додаються в процесах скловаріння як третій компонент в лужносилікатні стекла для покращання їх деяких властивостей.

Як було показано вище, додавання до оксиду кремнію оксидів лужних металів знижує температуру варіння і, відповідно, вартість технологічного процесу виробництва скла. Але при великому вмісті лужних оксидів більшість його властивостей, наприклад хімічна стійкість, погіршуються. Для запобігання цьому в практиці в вихідну шихту додають оксиди 2-х валентних металів II групи і Pb. У порівнянні з оксидами Me_2O оксиди MeO додаються в меншій кількості, тому їхнє застосування не приводить до істотного підвищення температури скловаріння.

У випадку лужних оксидів було показано, що другий і, тим більше, третій лужний оксид, при введенні в розплав, гальмують рухливість, або, інакше кажучи, знижують активність першого лужного оксиду, що міститься в склі (полілужний ефект). Такою ж здатністю, у відношенні тих же властивостей, але вираженою часто в більш різкій формі, мають і оксиди MeO .

Це явище називається *ефектом придушення*, хоча, по суті, між цими ефектами немає принципової різниці. Ефект придушення означає що властивості стекол системи $\text{Me}_2\text{O-SiO}_2$ істотно змінюються при введенні компонентів MeO (головним чином перших кількостей MeO). Зміна властивостей, що обумовлені компонентом Me_2O , в більшій мірі залежить від співвідношення $(\text{MeO})/\text{Me}_2\text{O}$, ніж від природи Me_2O . Ефект придушення виражений тим сильніше, чим більше лугу містить вихідне двокомпонентне скло. Для малолужних систем цей ефект може і не спостерігатися.

Введення оксидів CaO , BaO за рахунок SiO_2 у натрієво-силікатне скло при постійному вмісті Na_2O приводить до різкого зростання хімічної стійкості скла. Особливо сильно її збільшують перші кількості оксидів, що вводяться, (5...7 %).

Для кожної із таких систем існують концентрації лугу, при яких часткова заміна SiO_2 оксидами MeO не позначається на властивостях, пов'язаних з міграцією лужних іонів, а також на хімічній стійкості і твердості.

Область цих концентрацій відповідає тому стану, коли ці два протилежних впливи дорівнюють один одному. Зазначені впливи вирівнюються лише в тих випадках, коли концентрація іонів Me^{2+} у кілька разів перевершує концентрацію іонів Me^+ . При високих співвідношеннях $\text{MeO}/\text{Me}_2\text{O}$ іони Me^+ перебувають в «подавленому» стані і слабо впливають на електричні та хімічні властивості стекол.

В'язкість силікатних розплавів трикомпонентних і більш складних безлужних систем знижується при заміні малих катіонів металів великими катіонами. В безлужних системах лужноземельні оксиди знижують в'язкість не тільки у високотемпературній, але і у низькотемпературній

області. Наприклад, температура розм'якшення стекел у системі $\text{MeO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ знижується, а не підвищується як у системі $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$, при збільшенні концентрації CaO .

Зі зменшенням радіусу катіона Me^{2+} спостерігається зростання поверхневого натягу розплавів. Не відповідає правилу радіуса вплив оксиду берилію на поверхневий натяг силікатних склоутворюючих розплавів. Розплави, що містять BeO , мають відносно невисокий поверхневий натяг, звичайно більш низький, ніж еквімолекулярні сполуки з будь-якими іншими елементами другої групи.

Кристалізаційні властивості стекел менше за інші властивості залежні від величин іонних радіусів Me^{2+} . Кристалізаційна здатність стекел суттєво залежить від величини іонного радіусу Me^{2+} в тому випадку, якщо додається оксид, що, не входить до складу вихідного скла або до складу першої кристалічної фази, що теоретично може виділятися в одержуваному склі. Зі збільшенням іонного радіусу Me^{2+} кристалізаційна здатність скла в таких умовах знижується. Однак у потрійній системі $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ спостерігається зворотна тенденція, наприклад, магнієві стекла більш стійкі, ніж кальцієві та барієві.

В розплавлених стеклах перенос струму здійснюється не тільки однозарядними, але та двозарядними іонами. Тому участь останніх у перенесенні струму призводить до ослаблення або навіть до зникнення ефекту придушення. Опір розплавів знижується в міру підвищення концентрації MeO . Вплив лужноземельних оксидів на опір розплавлених лужносилікатних стекел залежить і від виду лужного іона. Найбільше зниження опору при введенні MeO спостерігається в літєвих стеклах. У натрієвих зниження слабкіше, або можливе навіть його підвищення, а в калієвих стеклах навіть при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ще зберігається різкий ефект придушення (опір зростає).

З підвищенням молекулярної маси оксиду MeO хімічна стійкість зменшується і барієві стекла є найменш стійкими.

Практично всі технічні стекла, глазури і емалі є багатокомпонентними системами, що містять декілька оксидів MeO . Збільшення кількості компонентів скла, при введенні декількох оксидів MeO , дозволяє зменшити кристалізаційну здатність стекел і збільшити виробітковий інтервал.

Вплив багатокомпонентності на інші властивості лужних стекел менш відчутний, але він також має позитивний характер (хімічна стійкість, електричний опір, в'язкість і ін.).

Заміна Na_2O на лужноземельні оксиди при незмінному вмісті оксиду силіцію зменшує КТР силікатних стекел. Це відбувається завдяки зміцненню структурної сітки через заміну катіона натрію з меншою силою

поля на двозарядні іони з більшою силою поля. Термічне розширення натрієво-лужноземельно-силікатних стекол збільшується в ряді $Mg < Ca < Sr < Ba$.

Серед оксидів двовалентних металів побічної II групи найбільше практичне значення в сучасній технології скла мають оксиди цинку і кадмію. Аналогічним є і вплив оксиду свинцю (IV група). Вони надають склу ряд цінних властивостей, які не можуть бути досягнуті з використанням інших компонентів.

Поводження ZnO у стеклах подібно поведженню лужноземельних оксидів, тоді як поведження CdO і особливо PbO відрізняється характерними рисами.

Ефект зниження в'язкості розплавів підсилюється в ряді $ZnO < CdO < PbO$. У такому ж напрямку знижується температура розм'якшення стекол. Якщо ZnO розріджує розплави при заміщенні SiO_2 лише дещо сильніше, ніж MgO , то оксид CdO по силі флюсуючої дії уже досить близький до BaO .

Оксид свинцю є найсильнішим плавнем. Він широко використовується у виробництві легкоплавких стекол і є незамінним компонентом у виробництві легкоплавких глазурей і емалей.

Силікати свинцю порівняно важко кристалізуються. В системах, що містять PbO , область стійкого склоутворювання розширена як вбік високого, так і вбік низького вмісту SiO_2 . В системі $PbO-SiO_2$ отримані стекла зі складом $3PbO \cdot SiO_2$.

Оксид цинку відноситься до числа компонентів, що найбільше підвищують водостійкість і кислотостійкість стекол.

Мікротвердість стекол, що містять ZnO , CdO , PbO однозначно визначається радіусом іону металу. Правило зменшення твердості зі збільшенням радіуса іона в ряді $Zn^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$ дотримується. Свинцеві стекла завжди залишаються типовими «м'якими» стеклами.

Здатність оксиду свинцю поглинати рентгенівське випромінювання є найвищою в порівнянні з усіма іншими оксидами (окрім ThO_2 і UO_3). Тому оксид свинцю широко застосовується як компонент стекол, що захищають від радіоактивних випромінювань. Сучасні технології дозволяють виготовляти захисні стекла товщиною в кілька десятків сантиметрів; вміст PbO в них може становити до 70...80 мас. %.

3.7. Бор у неорганічних стеклах

Склоподібний борний ангідрид B_2O_3 легко утворюється шляхом простого плавлення борної кислоти H_3BO_3 при $1200...1300\text{ }^\circ\text{C}$. В цьому випадку він містить велику кількість структурно зв'язаної води, що не може бути повністю вилучена в процесі плавлення.

В багатьох подвійних розплавлених системах $MeO-B_2O_3$ і $Me_mO_n-B_2O_3$ спостерігаються явища ліквіації. Поділ розплавів на дві рідкі фази виникає вже при незначних добавках другого оксиду до B_2O_3 . Тому області склоутворення в таких бінарних системах звужені, порівняно з силікатними (рис. 3.7).

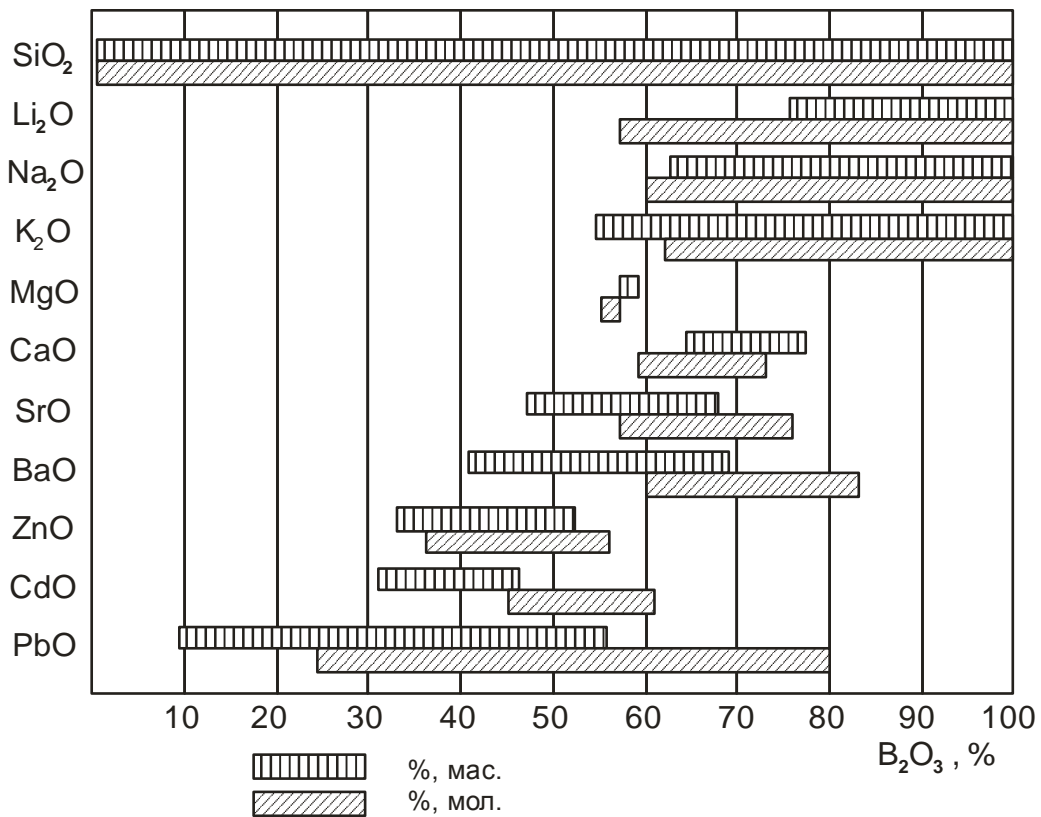


Рис. 3.7. Области склоутворення бінарних боратних стекел

Вільний B_2O_3 не знаходить застосування в технології скла через його високу гігроскопічність. Він руйнується у вологому повітрі та повністю розчиняється у воді. Лише в сполуках B_2O_3 з оксидами Li_2O , BeO , MgO , CaO , ZnO , CdO , PbO , Al_2O_3 , SiO_2 отримані порівняно стійкі боратні скла.

Боратні стекла мають декілька характерних властивостей, які в ряді випадків роблять їх незамінними.

У склоподібному оксиді бору його атоми перебувають у тригональному оточенні. Елемент структури – плоский трикутник.

Трикутники поєднуються через місткові атоми оксигену всіма своїми вершинами та утворюють повністю зв'язану сітку. Всі атоми оксигену – місткові.

Оскільки елемент структури не тривимірний, а плоский, тривимірна сітка, як у випадку зв'язаних тетраєдрів $[\text{SiO}_4]$, не виникає.

Скловидний оксид бору містить значну кількість *проміжних структурних груп*, які складаються із трьох борокисневих трикутників, що утворюють так звані *бороксольні цикли* або *бороксольні групи*. Ці структурні групи зв'язані через атоми оксигену так, що кут (В-О-В) може змінюватися. При цьому відбувається скручування та відхилення від площини самої бороксольної групи та утвореної ними двовимірної сітки (рис. 3.8).

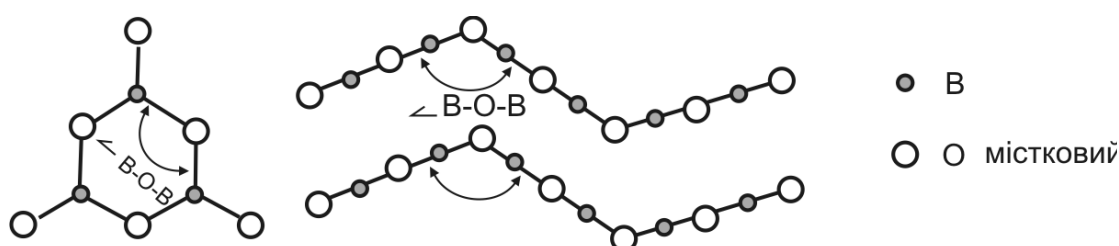


Рис. 3.8. Будова боратних стекол на основі борокисневих трикутників

Таким чином, тривимірна структура все-таки з'являється в результаті деформації плоскої сітки. Зв'язки між викривленими плоскими сітками в структурі боратного скла є дуже слабкими (Ван-дер-Ваальсові), і структура легко руйнується. Цим обумовлена низька в порівнянні із кремнеземом температура переходу в склоподібний стан, що становить всього $260\text{ }^\circ\text{C}$.

Серед оксидних стекол розплав склоподібного оксиду бору має мінімальну в'язкість.

Якщо вводити в розплав B_2O_3 оксид натрію, то завдяки тому, що іон оксигену, внесений оксидом натрію, може відігравати роль донора, бор утворює додатковий донорно-акцепторний зв'язок з киснем. При цьому в склі $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ внаслідок sp^3 -гібридизації утворюються просторові (тривимірні) BO_4 -тетраедри. Кожна молекула оксиду натрію може перевести в чотирикоординований стан тільки один атом бору. У результаті утворюється змішана структура, в якій плоскі BO_3 -трикутники чергуються із BO_4 -тетраедрами. В такий спосіб відбувається часткова хімічна зшивка двовимірних сіток, що підвищує загальну зв'язність структури. Чим вище вміст Na_2O у склі, тим вище його ступінь зв'язаності. Залежність механічних властивостей боратних стекол від частки чотирикоординованого бору показує, що збільшення ступеня зв'язаності

структури призводить до значного зростання показників багатьох експлуатаційних властивостей: міцності, твердості та модуля пружності.

Таким чином додавання лужного оксиду змінює трикутне координаційне оточення на тетрадричне без утворення немісткових атомів кисню (рис. 3.9).

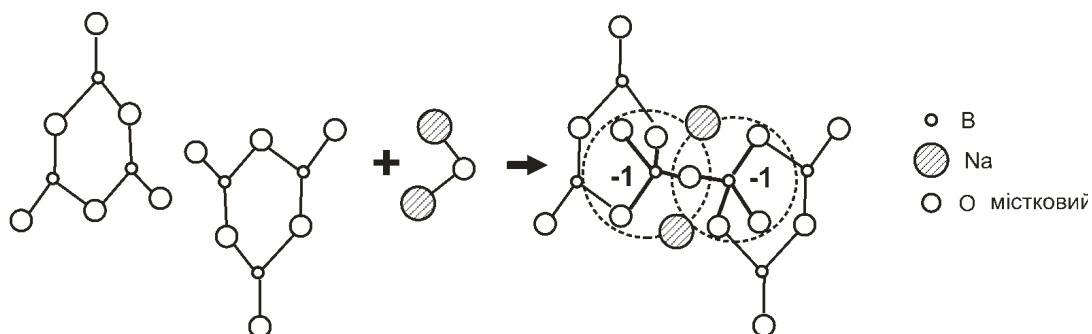


Рис. 3.9. Перетворення борокисневих трикутників BO_3 в тетраедри BO_4

У випадку лужносилікатних стекел величина більшості властивостей монотонно змінюється зі зміною складу. У боратних стеклах багато залежностей склад-властивість міняються на зворотні. Так, введення лугів (до певної межі) на відміну від силікатних стекел спочатку підвищує в'язкість, зменшує КТР, підвищує хімічну стійкість. При деякому значному вмісті лужного оксиду значення КТР мінімальне, а величина T_g максимальна.

Для позначення такої зміни властивостей стекел застосовується термін **борна аномалія**.

Борну аномалію, пояснюють тим, що перехід бору із тригональної в тетрадричну координацію відбувається тільки доти, поки в сітці не досягається критична концентрація тетрадрично координованого бору (вважається, що це відповідає 16 мол. % R_2O). Подальше додавання лужного оксиду обумовлює утворення немісткових атомів кисню, що приводить, у цьому випадку, до зворотних залежностей склад-властивість.

В області переходу в склоподібний стан додавання лужного оксиду спочатку підвищує в'язкість, а потім зменшує. Для всіх лужних оксидів при концентрації 25-30 мол. % на кривій склад-в'язкість є максимум. В області переходу в склоподібний стан в'язкість зменшується в ряді $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$. Ця закономірність протилежна тієї, що існує у випадку лужносилікатних розплавів.

При високих температурах (більше 1000°C), коли величина в'язкості менше $10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$, з ростом концентрації лужного оксиду в'язкість монотонно зменшується.

Для склоподібного оксиду бору характерним є високе значення КТР $\sim 150 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Це пояснюється двовимірною структурою сітки цього скла і

слабких зв'язків у третьому напрямку. Введення лужних оксидів спочатку викликає зменшення КТР (при ~ 20 мол. % лужного оксиду він мінімальний), а потім монотонне збільшення.

Характер впливу B_2O_3 на в'язкість лужних силікатних систем залежить від температури. При температурах варіння і вироблення борний ангідрид завжди знижує в'язкість. В області розм'якшення і трохи вище на кривих в'язкості, навіть при заміщенні борним ангідридом кремнезему, можлива поява максимумів, тобто температури T_g і T_f зростають поки вміст B_2O_3 не перевищить певну межу. Отже, при введенні B_2O_3 замість SiO_2 (до 15...20 %) розплави стають більш короткими.

Головний вигравш у хімічній стійкості технічних стекел досягається шляхом заміни борним ангідридом частини лугів. Цей шлях не приводить до технологічних утруднень тому що борний ангідрид поряд з лугами має сильну флюсуючу дію.

Борний ангідрид звичайно ефективно знижує схильність силікатних стекел до кристалізації. Вже невеликі добавки борного ангідриду до кожного із практичних стекел у системі $Na_2O-CaO-SiO_2$ знижують температури ліквідусу і, отже, призводять до стабілізації склоподібного стану.

Наприклад, заміна частини SiO_2 борним ангідридом є чудовий метод для одержання більш легкоплавких глазурей без небезпеки їхньої кристалізації в процесі повільного випалу і охолодження виробів.

Серед склоутворюючих оксидів борний ангідрид — єдиний оксид, на основі якого можуть бути отримані стекла, що ефективно поглинають повільні нейтрони. У такі стекла вводяться оксиди легких елементів (BeO , Li_2O). Різко підсилюють поглинаючу здатність стекел оксид кадмію та деякі оксиди рідкоземельних елементів.

Висока рентгенопрозорість — друга характерна риса спеціальних боратних стекел. Стекла, синтезовані на основі B_2O_3 у комбінаціях з оксидами легких елементів (Li_2O , BeO , MgO , Al_2O_3), — найбільш придатний матеріал для виготовлення віконць рентгенівських трубок.

Борний ангідрид відноситься до числа компонентів, стійких проти впливу парів лужних металів (Na , Cs). Тому натрієві та цезієві розрядні лампи виготовляються звичайно зі стекел, що містять B_2O_3 .

Боратні стекла, особливо що не містять лугів, відрізняються високими електроізоляційними властивостями. Відомі кальцієві алюмоборатні стекла відрізняються надзвичайно високим електричним опором, навіть при підвищених температурах. Їхній склад (у мол. %): CaO 26...42, Al_2O_3 12,5...15,5, B_2O_3 42...61,5. Вони відрізняються також малим коефіцієнтом розширення $(66...85) \cdot 10^{-7} K^{-1}$.

Завдяки відмінним електроізоляційним якостям і порівняльній легкоплавкості боратні стекла широко застосовуються в якості склоприпоїв і склоцементів для спаювання деталей з різних конструкційних матеріалів, скла і кераміки, у будь-якій комбінації один з одним. При синтезі складних композицій звичайно виходять із подвійних систем: $ZnO-B_2O_3$ і $PbO-B_2O_3$, до яких додаються: BaO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 та ін. При цьому головна увага приділяється підбору погоджених коефіцієнтів термічного розширення.

Деякі боратні стекла становлять інтерес для оптики. У потрійних системах: $Me_mO_n-La_2O_3-B_2O_3$ (Me_mO_n це Li_2O , BeO , ZnO , BaO , Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 , Ta_2O_5 , WO_3), отримані стекла, що перекривають широкий інтервал значень по показнику заломлення (1,50...1,84) і коефіцієнту дисперсії (35...65). Оптичні стекла з особливим ходом дисперсії синтезовані в системі $PbO-La_2O_3-B_2O_3$.

Явище ліквациї в бінарних системах $B_2O_3-SiO_2$ є переважно об'єктом теоретичних досліджень і не має практичного застосування. Натомість, у більш складних, зокрема в потрійних системах, ліквацийні явища набувають практичного значення.

Серед усіх трикомпонентних оксидних систем, що схильні до ліквациї, боросилікатні системи з одним оксидом лужного металу є найбільш вивченими.

При розгляді впливу розміру іона лужного металу на ліквацию в системах $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ (рис. 3.10), видно, що при переході від Li_2O до Cs_2O схильність до фазового поділу знижується. Форма всіх куполів ліквациї виявляється подібною та при збільшенні радіуса катіону спостерігається наближення максимуму купола ліквациї до борокремнеземної сторони. Це цілком відповідає наведеним вище кристалохімічним уявленням.

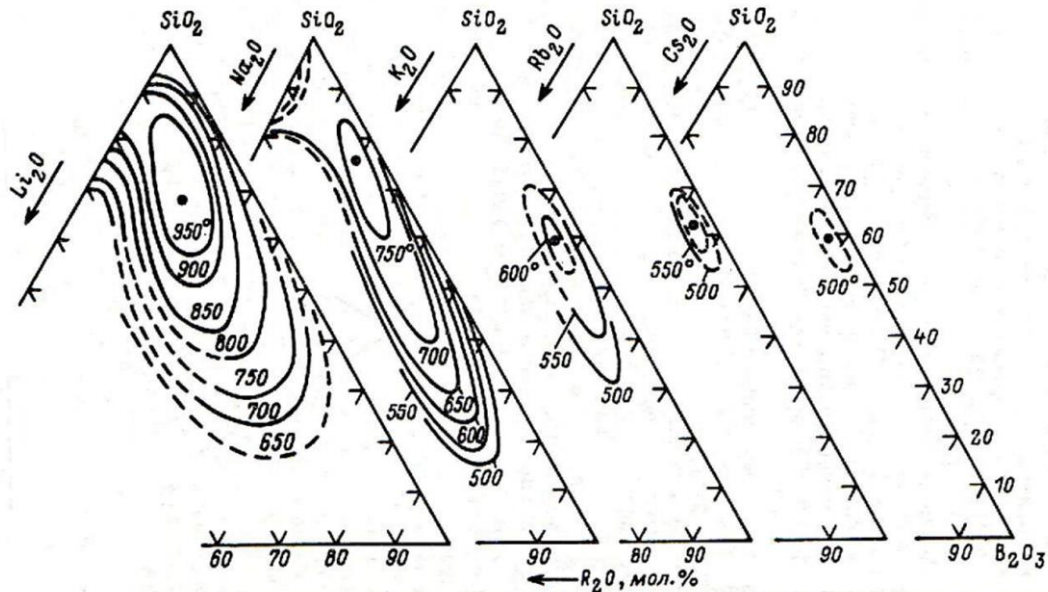


Рис. 3.10. Области метастабільної незмішуваності в системах $R_2O-B_2O_3-SiO_2$. Точки на діаграмах відповідають критичним складам

З ліквуючих лужноборосилікатних систем найбільш вивченою є натрієвоборосилікатна система.

Як було показано вище, склоподібний оксид бору містить структурні групи, які складаються із трьох бор-оксигенних трикутників, що утворюють так звані бороксольні цикли або групи. Додавання лужного оксиду змінює трикутне координаційне оточення атому бору на тетраедричне без утворення немісткових атомів кисню.

Для утворення двох борокисневих тетраедрів потрібен один додатковий атом кисню, що вноситься R_2O . Кожний такий тетраедр має заряд -1 , тому для компенсації заряду обох тетраедрів достатньо двох лужних катіонів. Введення у двокомпонентні стекла (у яких бор перебуває в потрібній координації) оксиду натрію, що викликає утворення тетраедричних натрієвоборатних комплексів, призводить до різкого посилення фазового поділу.

Кожна фаза може мати дві основні форми такого розподілу. Вона може складатися із замкнутих утворень, що розташовуються в матриці, яка представляє собою другу фазу. Ці замкнуті утворення дуже часто мають сферичну форму. Відповідна фазова структура називається краплинною. Якщо одна фаза перебуває в краплях, то друга повинна бути обов'язково безперервна.

Іноді безперервними виявляються відразу обидві фази із взаємним проникненням. Такі структури називаються «лабіринтовими», або «двокаркасными».

Великий вплив на характер фазової структури, що утворюється, повинно робити співвідношення об'ємів фаз. Якщо відносний об'єм, займаний однією з фаз, невеликий, тобто не перевищує 15...20 %, то така фаза практично завжди виявляється у формі крапель. Чим ближче відносний об'єм кожної з фаз до 50 %, тим більше ймовірність утворення двохкаркасної структури.

Ефективним методом вивчення фазової структури ліквіруючих розплавів і стекел є вивчення їхніх структурно-чутливих властивостей (реологічних, електричних, хімічної стійкості).

Ці властивості визначаються характером розподілу фаз у двофазному склі. При переході від безперервної структури до краплинної значення цих властивостей змінюються до значень, характерних для другої, матричної, фази. Оскільки структурно-чутливі властивості визначаються складом фаз, а розходження хімічного складу співіснуючих фаз у більшості випадків дуже суттєве, то при переході від однієї фазової структури до іншої відбувається різка зміна властивостей.

Наприклад, перехід провідної, високов'язкої або хімічно нестійкої фази від краплинного розподілу до безперервного супроводжується різким ростом відповідно електропровідності, в'язкості та швидкості хімічного руйнування.

Величезний вплив на хімічну стійкість робить тип ліквідаційної структури. Якщо стійкості двох співіснуючих фаз стосовно якого-небудь реагенту істотно розрізняються один від одного, то у випадку, коли малостійка фаза безперервна, хімічне руйнування скла в цілому визначається головним чином хімічною стійкістю менш стійкої фази. У той же час, якщо нестійка фаза перебуває в краплях, то вирішальну роль у визначенні хімічної стійкості двофазного скла починає відігравати більш стійка кремнеземна фаза.

Звичайні лужно-боросилікатні стекла складаються із двох фаз, що сильно відрізняються по складу: лужно-боратної і фази, збагаченої оксидом силіцію. Лужно-боратна фаза має низьку стійкість навіть у розведених кислотах, а фаза, збагачена оксидом силіцію, у тих же середовищах характеризується високою хімічною стійкістю. Якщо лужно-боратна фаза існує у вигляді ізольованих крапель, розподілених у збагаченої оксидом силіцію матриці, то в цілому хімічна стійкість скла визначається висококремнеземистою фазою матриці. Однак, якщо скло піддати термообробці, то в результаті може утворитися безперервна хімічно нестійка лужно-боратна структура. При обробці скла розчином кислоти ця фаза може вилугуватися, що призводить до утворення збагаченого оксидом силіцію пористого скла.

Це явище є основою для розробки технології одержання мікропористих висококремнеземистих стекол. При цьому скло піддається спочатку термічній обробці (600 °С, 60 год), а потім хімічному вилуговуванню в 1,5 н. НСІ при 95 °С протягом 60 год.

Стекла, що містять менш 40 мол. % SiO₂, повністю руйнуються у воді і кислотах, залишаючи пластівчастий осад кремнекислоти. Пористе скло, що зберігає форму та розміри вихідного виробу, можна одержати тільки при вмісті в системі не менш 60 % SiO₂.

Кремнезем, що залишається в порах, на відміну від кремнезему, що утворює каркас, називають вторинним. Цей високодисперсний аморфний кремнезем у ході гідратації і поліконденсації здатний переходити в гель. Саме структурою цього вторинного кремнезему і визначається характер пористої структури скла після обробки.

Середній радіус пор знаходиться в інтервалі 1-10 нм, питомий об'єм пор приблизно дорівнює 0,15...0,20 см³/г, питома поверхня становить ~ 50...500 м²/г. Наприклад, об'єм пор для скла типу «Vусог» становить 0,1...0,3 см³/г.

Відповідно до міжнародної класифікації IUPAC подібні системи відносяться до мікро-мезопористих. Найбільш істотно структура пористих стекол, отриманих зі скла того самого складу, змінюється при зміні умов його теплової обробки. При підвищенні температури обробки вихідного скла в області температур 550...700 °С структура пористих стекол зазнає закономірні зміни: зменшуються як розміри пор, так і об'єми. У цьому температурному інтервалі з ростом температури збільшується утримання кремнезему в боратній фазі вихідного скла. Очевидно, що чим більше кремнезему в боратній фазі вихідного скла, тим більше його повинно залишатися в порожнинах основного губчатого кістяка після вилуговування та тим менше повинні бути розміри пор і їхній об'єм.

У виробництві пористих стекол різного призначення при термообробці двофазних стекол найбільш часто використовується температура 550 °С. Звичайно в їх складі міститься (93...99) SiO₂, (2...5) В₂О₃, (0,05...0,5) R₂О і (0,2...0,7) Al₂О₃ (мас. %).

3.8. Алюміній в неорганічних стеклах

Чистий оксид алюмінію скло не утворює. В склі алюмокисневі тетраедри [AlO₄] можуть приймати участь в побудові структурної сітки тільки разом з кремнекисневими тетраедрами [SiO₄].

Алюмокисневий тетраедр із чотирма містковими киснями несе надлишковий негативний заряд -1, тому для збереження локальної електронейтральності поруч повинен бути позитивно заряджений катіон

(рис.3.11). Якщо компенсація заряду здійснюється за рахунок лужноземельного іона із зарядом +2, то два алюмокисневі тетраедри повинні займати сусідні позиції, щоб один асоційований катіон одночасно нейтралізував заряд двох тетраедрів.

При введенні Al_2O_3 в лужносилікатне скло кожний доданий іон алюмінію зв'язує в структурі один немістковий атом оксигену. Якщо загальна концентрація оксидів-модифікаторів точно дорівнює концентрації оксиду алюмінію, то утвориться тривимірна структура з тетраедричних груп, причому в будь-якій групі катіоном може бути як силіцій, так і алюміній, а немісткові атоми оксигену відсутні.

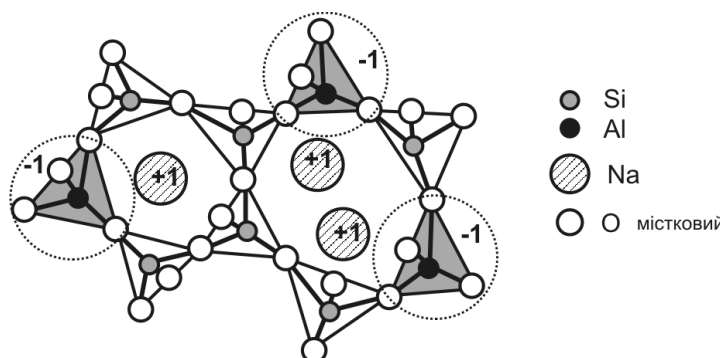


Рис. 3.11. Будова стекол системи $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$

Таку модель лужно-лужноземельних алюмосилікатних стекол не можна поширити на склади, що містять більше оксиду алюмінію, ніж оксидів-модифікаторів, тому що для компенсації негативного заряду не вистачить позитивного заряду катіонів. Структура таких стекол описується іншою моделлю. Відповідно до неї надлишок іонів алюмінію перебуває в октаедричному оточенні із трьома містковими атомами оксигену і трьома немістковими атомами в кожному октаедрі.

Таким чином, оксид алюмінію Al_2O_3 , може бути скло утворювачем з утворенням алюмінатних стекол, але в більшості силікатних стекол він є модифікатором.

У вузькій області бінарної системи $CaO-Al_2O_3$ легко утворюються алюмінатні стекла, хоча сам оксид алюмінію не утворює скла при звичайному режимі охолодження розплавів. Сітка таких стекол складається з алюмокисневих тетраедрів, а іони Ca^{2+} діють як модифікатори.

Введення зростаючих кількостей Al_2O_3 замість SiO_2 у стекла систем Me_2O-SiO_2 і $Me_2O-MeO-SiO_2$ завжди супроводжується збільшенням показника заломлення, середньої дисперсії, густини, діелектричної проникності та модуля пружності. Це пов'язано зі зменшенням частки

немісткових атомів кисню, що супроводжується зміцненням структури. Коефіцієнт розширення при заміні SiO_2 на Al_2O_3 також, звичайно, зменшується.

У випадку висококремнеземістих малолужних і безлужних стекол КТР зростає. Алюміній виступає в ролі модифікатора (мало лугів).

При додаванні Al_2O_3 в звичайні силікатні стекла, що містять луги, в'язкість завжди сильно зростає в усьому діапазоні технологічних температур. Ефект підвищення в'язкості є найбільшим при температурах пластичного стану та набагато слабшим при високих температурах. Завдяки цьому існують можливості синтезувати жароміцні стекла з температурою розм'якшення близько $900\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ і температурою варіння не вище $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Такі стекла містять до $15\text{--}20$ мол. % Al_2O_3 і малу кількість лугів. Вони відносяться до числа особливо коротких, мають високу кристалізаційну здатність.

У безлужних стеклах, наприклад, у системі $\text{MgO-CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, на відміну від лужних стекол, оксид алюмінію поводить себе вже як своєрідний плавень, поки вміст Al_2O_3 не перевищує 10, а SiO_2 — 65 мол. %. Температура розм'якшення таких стекол знижується зі збільшенням вмісту Al_2O_3 . Оксид алюмінію є звичайно невід'ємною частиною безлужних силікатних стекол.

Оксиду Al_2O_3 належить важлива роль у силікатних системах, як компоненту, що регулює їх кристалізаційну здатність. У помірних концентраціях Al_2O_3 протидіє кристалізації стекол. Заміна SiO_2 на Al_2O_3 у промислових натрієво-вапняно-кремнеземних стеклах звичайно знижує температуру ліквідусу системи і швидкість зростання кристалів. Однак кількість введеного Al_2O_3 повинна бути обмежена. В системі $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ порівняно область стійкого склоутворення включає не більше 25 мас. % Al_2O_3 . При збільшенні вмісту Al_2O_3 від 0 до 15 мас. % ця область зміщується в бік більш низьких концентрацій Na_2O і високих концентрацій CaO . Таким чином, введення Al_2O_3 дозволяє підвищити вміст CaO в склі без небезпеки його кристалізації.

Прозорі стекла зі співвідношенням $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > 0,25$ утворюються лише в умовах швидкого охолодження. В деяких стеклах, що рекомендовані для виробництва скляних жаростійких волокон, співвідношення $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ може перевищувати одиницю.

Властивості оксиду алюмінію послабляти спонтанну кристалізаційну здатність силікатних стекол підсилюються при спільному введенні борного ангідриду. Цим, в першу чергу, і пояснюється широка поширеність алюмоборо-силікатних склоподібних систем у практиці. Поєднання Al_2O_3 і B_2O_3 стає особливо ефективним у тих випадках, коли за умовами виробництва скло повинне перебувати тривалий час у небезпечній температурній зоні

кристалізації (глазурі, емалі, оптичні стекла, трубки для складувних робіт та ін.).

На відміну від лужних силікатних стекол оксид алюмінію позитивно впливає на електричні властивості безлужних стекол. Зі збільшенням вмісту Al_2O_3 у стеклах типу $MeO-Al_2O_3-SiO_2$ (тут $MeO - CaO, BaO, PbO$) електричний опір зростає, а діелектричні втрати зменшуються.

Безлужні алюмосилікатні стекла, що не містять великих катіонів, відрізняються високими показниками міцності. Ця якість використовується, насамперед, у виробництві скловолокна. На основі системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ отримано скловолокно, що майже не уступає по міцності волокну із чистого кремнезему.

Спільна присутність у силікатних стеклах B_2O_3 і Al_2O_3 викликає появу на кривих «властивість – склад» нових ефектів, що отримали назву **алюмоборної аномалії**.

Насамперед, це проявляється на зміні властивостей, що відбуваються при заміні SiO_2 на Al_2O_3 у присутності різних постійних кількостей B_2O_3 і лугів Me_2O .

Так у склі молекулярного складу $16Na_2O-84SiO_2$ введення Al_2O_3 практично лінійно підвищує показники наступних властивостей: показника заломлення, модулю Юнга, густини, а також знижує КТР. Якщо в таке скло замість частини SiO_2 вводити B_2O_3 , то спочатку зберігається зазначена тенденція, однак при молярному співвідношенні Na_2O/B_2O_3 дорівнює 4...2 при введенні Al_2O_3 значення цих показників лінійно зменшуються.

3.9. Галій, індій, скандій, ітрій, лантан у неорганічних стеклах

Найближчим хімічним аналогом алюмінію є галій. Іони Al^{3+} і Ga^{3+} , що мають близькі іонні радіуси (відповідно 0,57 і 0,62 Å), можуть грати однакову кристалохімічну роль у структурі силікатів. Отже, їхня роль у формуванні структури силікатних стекол також повинна бути подібною.

Оксид галію Ga_2O_3 може бути склоутворювачем тільки за певних умов, в комбінації з іншими оксидами.

Галосилікатні стекла одержують значно легше, ніж аналогічні алюмосилікатні, тому що в'язкість перших менше. Завдяки цьому області склоутворення в галосилікатних системах, як у лужних, так і в безлужних, ширше.

У порівнянні з Al_2O_3 оксид Ga_2O_3 ще більше знижує кристалізаційну здатність силікатних стекол.

В системі $PbO-Ga_2O_3$ легко можуть бути отримані свинцевогалатні стекла, що мають структуру подібну до структури алюмінатних стекол.

Інтерес до цих стекол викликаний їхньою високою прозорістю для інфрачервоних променів (прозорість зберігається до $\sim 8\text{мкм}$) і надзвичайно високим показником заломлення.

Додавання до лужносилікатних стекол оксиду Ga_2O_3 , аналогічно Al_2O_3 , зменшує КТР за рахунок зниження концентрації немісткових атомів кисню. Мікротвердість галосилікатних стекол приблизно на 20...25 % нижче мікротвердості алюмосилікатних стекол однакового молярного складу.

Оксид La_2O_3 має, при введенні в скло, більш високу заломлюючу здатність, у порівнянні з оксидом PbO , але меншу дисперсію.

La_2O_3 і Y_2O_3 різко поліпшують лугостійкість натрієвих і калієвих силікатних стекол.

Оксид індію In_2O_3 , при введенні в скло, обумовлює дуже високий показник поглинання теплових нейтронів і, відповідно, становить інтерес для синтезу стекол, здатних ефективно поглинати нейтрони.

3.10. Елементи IV групи в неорганічних стеклах

Елементи IV групи в силікатних розплавах мають ступінь окислення +4, за єдиним винятком – плюмбумом. Останньому притаманний ступінь окислення +2, за своїм впливом на властивості скла він є аналогом елементів II групи. Тому цей елемент був розглянутий вище.

3.10.1. Германій

Германатні стекла – найближчі аналоги силікатних стекол. Температури плавлення кристалічних форм GeO_2 порівняно невисокі (1115 °C і 1185 °C — для різних модифікацій).

Германатні системи відрізняються сильно вираженою здатністю до переходу в склоподібний стан. GeO_2 легко взаємодіє з силікатним склом при різних співвідношеннях. GeO_2 знижує не тільки високотемпературну, але та низькотемпературну в'язкість.

Скловидний оксид германія по своїй структурі нагадує склоподібний оксид кремнію, але його КТР вище майже на порядок. Вивчення дифузії газу довело, що вільний об'єм у структурі склоподібного оксиду германія набагато менше, ніж у структурі оксиду кремнію.

Додавання лужних оксидів до оксиду германія спочатку зменшує його КТР, мінімальне значення досягається при 2...5 мол. % лужного компонента, але надалі КТР поступово зростає до межі, коли склоутворення стає неможливим.

Оксид германію, хоча і є гарним склоутворювачем, практично не знаходить застосування як компонент силікатних стекел. Причиною тому слугує дефіцитність сировини і низька хімічна стійкість таких стекел.

З цінних властивостей, які могли б знайти практичне застосування, це підвищена стійкість германатних стекел до інтенсивних іонізуючих випромінювань, їхня здатність поглинати рентгенівські промені і пропускати інфрачервоні промені.

3.10.2. Титан, цирконій, станум, гафній

Оксиди цих елементів у розплавах стекел представлені у вигляді діоксидів MeO_2 і зберігають ступінь окислювання +4. Тільки TiO_2 , SnO_2 у сильно відновних умовах можуть понижати ступінь окислення.

У силікатних розплавах оксид титану розчиняється слабо, але може вважатися відносним плавнем. Оксиди ZrO_2 , SnO_2 , HfO_2 також слабо розчинні в силікатних розплавах і надають склу тугоплавкість.

Оксиди елементів IV групи в структурі скла можуть відігравати роль склоутворювачів. При певному підборі складу можна одержати прозорі стекла з відносно високим вмістом TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , HfO_2 . Отримано, наприклад, стійкі прозорі стекла, що містять TiO_2 до 20, ZrO_2 до 12,5, SnO_2 до 10 мол. %. Одержанню прозорих стекел підвищеної стабільності сприяють основні компоненти скла: Na_2O , K_2O , BaO , SrO . Кількість розчиненого оксиду MeO_2 зростає приблизно пропорційно вмісту Na_2O і K_2O .

Діоксид титану сам по собі не є склоутворювачем, але принципова можливість одержання подвійних титанатних стекел можлива в системі K_2O-TiO_2 і $BaO-TiO_2$. У вигляді скла вдається одержати лише невеликі кількості матеріалу при швидкому охолодженні розплавів.

Калієво-титанатні стекла хімічно нестійкі та інтенсивно поглинають вологу з повітря. Більш стійкі барієво-титанатні стекла, що відрізняються до того ж високим показником заломлення.

Серед потрійних систем $MeO-SiO_2-TiO_2$, з переважаючим вмістом TiO_2 , порівняно більш помітну схильність до склоутворення має барієва система. Склад таких силікато-титанатних стекел відповідає, зокрема, області $BaO-30$, $SiO_2 10...30$, $TiO_2 40...70$ мол. %.

Головною особливістю діоксиду титану, як компонента прозорого скла, є його здатність надавати склу особливо високий показник заломлення. Діоксид титану діє на показник заломлення приблизно так само, як і оксид плюмбуму, взятий в тій же молярній кількості. Густина ж титаносилікатних стекел залишається у всіх випадках набагато нижче густини плюмбум-силікатних. Діоксид титану, звичайно, викликає деяку

забарвленість скла, що підсилюється при наявності домішок, особливо заліза. Однак при умові застосування сировинних матеріалів, що очищені від заліза, використовувати знебарвлювачі і проводити процес в окисних умовах, то фарбування практично усувається.

Діоксид титану має здатність надавати силікатним стеклам напівпровідникові властивості, наприклад стеклам на основі систем $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ і $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Стекла, що одержані в звичайних умовах, мають іонну провідність, а одержані у відновних умовах — електронну провідність. Електронна провідність обумовлена вмістом тривалентного титану Ti^{3+} . TiO_2 у формі тонкодисперсних кристалічних часток BaTiO_3 , що включені в скляну матрицю, може бути використаний для одержання сегнетоелектриків.

На основі діоксиду цирконію отримані стекла в системі $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, з вмістом ZrO_2 до 12,5 мол. %.

Діоксид ZrO_2 , також як і TiO_2 , надає склу високу заломлюючу здатність, але на відміну від TiO_2 не забарвлює скло. Тому існують можливості використовувати ZrO_2 для одержання безсвинцевого кришталю.

Діоксид стануму використовується як компонент оптичних і інших прозорих стекол. При цьому необхідно, щоб молярний вміст Na_2O перевищував вміст SnO_2 . Як інші компоненти прозорих силікатних стекол разом з SnO_2 , можуть бути використані також K_2O , BaO , PbO , ZnO , B_2O_3 .

Діоксид гафнію, як і ZrO_2 , відноситься до вогнетривких оксидів і є прийнятним компонентом для одержання жароміцних стекол.

Проте наразі елементи IV групи більше застосовуються не як склоутворювачі, а як глушники.

Оксиди TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , що розчинені в силікатних розплавах, при охолодженні останніх часто знову легко виділяються у вигляді різних кристалічних форм, надаючи склу непрозорість і білий колір. На цих явищах засноване застосування зазначених оксидів як глушників у виробництві білих емалей. Вони діють ефективно і як стимулятори тонкої рівномірної кристалізації, що використовується у виробництві ситалів.

Білі емалі, що заглушені діоксидом титану, мають дуже високий коефіцієнт дифузного відбиття (до 80 %). У їхній склад окрім оксидів титану і силіцію входять оксиди бору, алюмінію, магнію, натрію, фосфору. Підсилюють глушіння борний ангідрид і глинозем, послабляють луги Na_2O і K_2O .

Вплив добавок оксидів другої групи на кристалізаційну здатність лужних титанвмісних боросилікатних розплавів залежить від радіуса катіону Me^{2+} . Великі катіони послабляють кристалізаційну здатність вихідних стекол, а катіони малого радіуса — підсилюють. По

порівняльному впливі на кристалізаційну здатність натрієвих титаноборосилікатних емалей оксиди MeO розташовуються в ряд: BaO<SrO<CaO<CdO<MgO<ZnO<BeO.

Як фаза, що глушить, вільний TiO₂ звичайно виділяється у вигляді рутилу або анатазу. Бажано утворення анатазу, що надає емалі чистий білий колір, тоді як рутил надає емалі жовтий відтінок. Компоненти MgO і P₂O₅ полегшують виділення анатазу і затримують його перетворення в рутил при випалі.

Діоксид цирконію поводить себе в силікатних розплавах подібно діоксиду титану. Фазою, що глушить, є, звичайно, тетрагональна форма ZrO₂, і, рідше, циркон ZrSiO₄. У системі Na₂O-B₂O₃-ZrO₂ інтенсивність глушіння різко зростає при заміщенні Na₂O на B₂O₃. Для оксидів MeO, то по посиленню здатності двоокису цирконію діяти як глушник, в натрієво-боросилікатному розплаві вони розташовуються в такий же ряд, як і для випадку із діоксидом титану. Лужні оксиди Na₂O, K₂O послабляють глушіння, Li₂O підсилює глушіння.

Діоксид стануму – також класичний глушник, що застосовується для виготовлення ювелірних емалей.

Таким чином, оксиди TiO₂, ZrO₂, SnO₂ мають велике значення у виробництві силікатних стекол і емалей завдяки своїм особливим хімічним властивостям.

3.11. Елементи V групи в неорганічних стеклах

3.11.1. Фосфор

Внаслідок високої леткості переведення P₂O₅ у склоподібний стан можливе лише в запаяній посудині. Верхня границя склоутворення фосфатних систем при плавці у відкритих тиглях звичайно не перевищує 70 мол. % P₂O₅. Тому в практиці йдуть по шляху внесення додаткових компонентів до складу фосфатних стекол. Як правило, застосовуються трьох-, чотирьох-компонентні і більш складні фосфатні стекла.

Області склоутворення в подвійних фосфатних системах показані на рис. 3.12. В системах P₂O₅-SiO₂ і P₂O₅-B₂O₃ області склоутворення практично відсутні. В системі P₂O₅-Al₂O₃ отримане скло, близьке по складу до 2Al₂O₃·5P₂O₅.

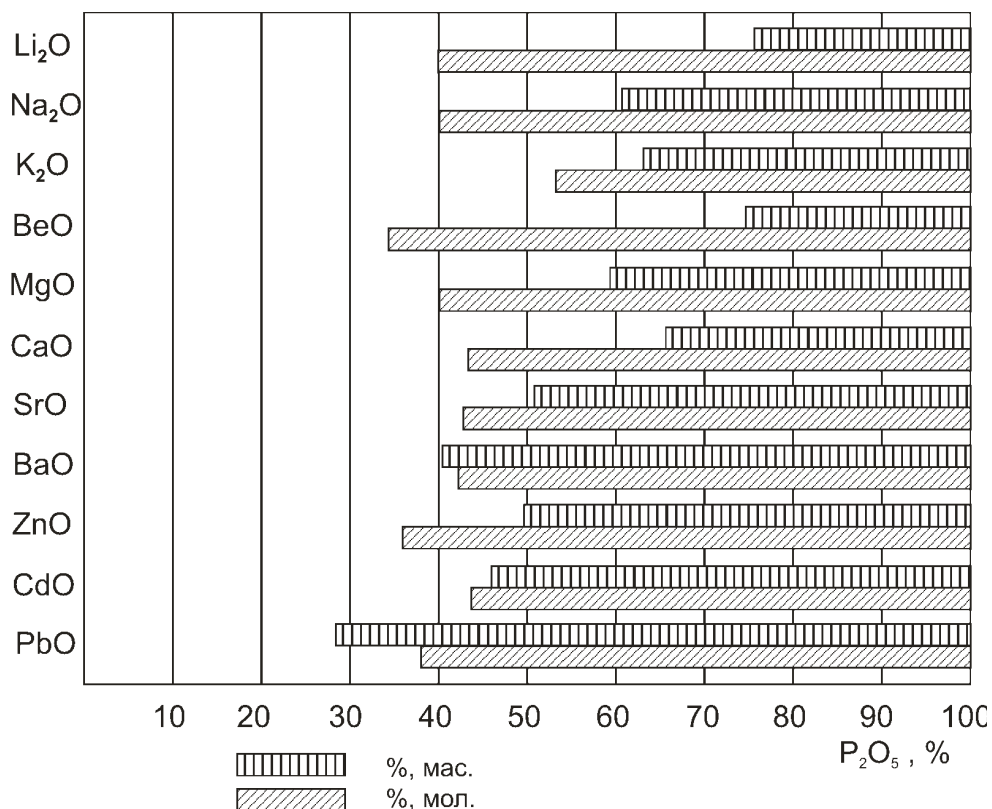


Рис. 3.12. Области склоутворення в подвійних фосфатних системах

В основі сітки склоподібного оксиду фосфору, так як і в оксиді силіцію, знаходиться тетрадрична структуроутворююча група $[\text{PO}_4]^{3-}$. Один з атомів кисню цього тетраедру не може брати участь в утворенні зв'язку з іншими компонентами структури через наявність в тетрадрі подвійного зв'язку фосфор — кисень. Тому в структурі фосфатних стекел містковими можуть бути тільки три атоми кисню фосфоркисневого тетраедра. Через це структура P_2O_5 відрізняється від структур інших склоутворювачів, у яких всі атоми кисню місткові.

Двовимірна сітка, що виникає при об'єднанні тетрадрів трьома вершинами, має таку ж зв'язність, як сітка в скловидному оксиді бору, хоча тетрадри мають чотири вершини. Структурна сітка скловидного оксиду фосфору легко руйнується, тому для нього характерна дуже низька температура переходу в скловидний стан.

Просторова структура фосфатних стекел може складатися з кілець різного розміру, стрічок або ланцюжків з тетрадрів PO_4 .

Додавання до оксиду фосфору оксидів лужних або лужноземельних металів обумовлює розрив кілець, і сітка перетворюється в систему хаотично розташованих лінійних ланцюжків з фосфоркисневих тетрадрів (рис. 3.13). Ланцюжки можуть бути орієнтовані в напрямку витягування волокон, що дозволяє одержувати стекла, властивості яких відрізняються по координатних осях.

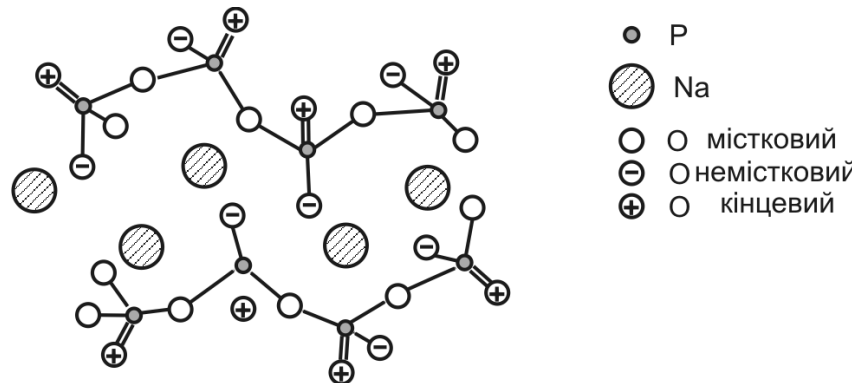


Рис. 3.13. Фрагмент структури скла системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

Алюміній у фосфатних стеклах може відігравати роль сіткоутворювача. алюмокисневі тетраедри. Поєднання в алюмофосфатних стеклах алюмокисневого і фосфорокисневого тетраедрів призводить до формування тривимірних „каркасних“ структур за рахунок перетворення кінцевого атома кисню $\text{P}=\text{O}$ у містковий. Подвійне алюмофосфатне скло, близьке по складу до метафосфату алюмінію, має найбільш високі значення модуля пружності і твердості.

Іон алюмінію у фосфатних стеклах може відігравати і роль модифікатора. У цьому випадку він приводить до утворення ланцюгових структур із сильною іонною взаємодією між ними. Так у фосфатних стеклах системи $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ іон алюмінію перебуває в октаедричній координації, тобто відіграє роль модифікатора. Збільшення вмісту оксиду алюмінію в цих стеклах приводить до росту структурної міцності, твердості і модуля пружності за рахунок посилення іонної взаємодії між ланцюговими структурами.

В стеклах потрійної системи $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ при збільшенні сили поля іона-модифікатора (у ряді від Cs^+ до Li^+) відбувається зростання міцності структури, модуля пружності і твердості.

Таким чином, фосфатні стекла можуть за рівнем міцності структури, твердості і модуля пружності наближатися і навіть перевершувати відомі силікатні стекла за рахунок створення сильної іонної взаємодії між ланцюговими структурами і утворення тривимірно-зшитих структур при введенні другого сіткоутворювача.

Можливе склоутворення і в потрійних системах $\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO})-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. При одержанні скла з P_2O_5 добре сполучаються оксиди B_2O_3 , Al_2O_3 і SiO_2 . При цьому області склоутворення розширюються при переході від алюмофосфатних до силікатофосфатних і боратофосфатних систем. Однак особливо

корисним компонентом фосфатних стекел вважається оксид алюмінію, що різко поліпшує їх фізико-хімічні і технологічні властивості. З оксидів двовалентних елементів перевагу варто віддати оксиду цинку.

В алюмо-фосфато-силікатних стеклах характер склоутворення визначається насамперед співвідношеннями між оксидами Al_2O_3 , P_2O_5 і SiO_2 . Якщо молярні концентрації Al_2O_3 і P_2O_5 приблизно рівні, то може виникнути сполука $AlPO_4$, яка має кварцеподібну структуру, що сприяє склоутворенню.

Фосфорний ангідрид може проявляти властивості плавня в лужних малокремнеземних системах $Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2$, у випадку приблизно еквімолярного вмісту P_2O_5 , SiO_2 і Al_2O_3 . У цьому випадку утворюються прозорі стекла, придатні, наприклад, для одержання легкоплавких глазурей. Температура розм'якшення стекел складу SiO_2 24...34; P_2O_5 16...24; Al_2O_3 23...24; Na_2O 27...29 мол. % лежить у межах 495...590 °С, в'язкість при 950 °С близько 1 Па·с. При подальшому збільшенні вмісту P_2O_5 знижується схильність стекел до кристалізації, зменшується в'язкість, але разом з тим зменшується та хімічна стійкість.

У більшості випадків P_2O_5 викликає глушіння силікатних стекел. Прозорі фосфатосилікатні стекла утворюються у вузькообмежених областях складів.

Умови для одержання глухих стекел переважно виникають при наявності оксидів MeO і, при невисокій концентрації, або при відсутності Al_2O_3 .

Фосфорний ангідрид відноситься до числа компонентів, що різко підвищують тугоплавкість силікатних стекел. Серед легкоплавких оксидів P_2O_5 — єдиний компонент, що має настільки аномальні властивості. Причина полягає в тім, що P_2O_5 утворює з оксидами типу MeO нерозчинні в силікатних розплавах тугоплавкі сполуки. Наприклад, сполука $3CaO \cdot P_2O_5$ плавиться тільки при 1810 °С і не розчиняється в силікатних розплавах. На цьому засноване застосування фосфатів як глушників скла. Вже при введенні 2 мас. % P_2O_5 звичайне натрієво-вапняно-кремнеземне скло стає опаловим. Для одержання глухих стекел дозу збільшують до 5...7 %.

Порівняно легкоплавкі глухі глазурі з температурою наплавлення 980 °С утворюються при вмісті SiO_2 48...49; Al_2O_3 7...8; P_2O_5 10...11; MeO 6...7; Me_2O 10 мас. %.

Таким чином, з введенням у склад скла оксиду P_2O_5 можна одержувати глухі і прозорі, тугоплавкі і легкоплавкі, висококремнеземисті і низькокремнеземисті стекла.

За своїми властивостями фосфатні стекла і мають ряд серйозних недоліків. Це – більша схильність до кристалізації, мала хімічна стійкість до звичайних реагентів, сильна летючість, різкий перехід від рідкого стану

до твердого, висока вартість — всі ці причини перешкоджають широкому виробництву фосфатних стекол.

Разом з тим, у деяких випадках фосфатні стекла мають переваги перед силікатними. На основі P_2O_5 синтезуються стекла, стійкі проти плавикової кислоти і парів HF. У порівнянні із силікатними, фосфатні стекла сильніше поглинають інфрачервоні промені і краще пропускають видимі промені. Тому в кращих теплозахисних стеклах переважним компонентом є P_2O_5 .

На основі фосфатних сполук виготовляють стекла, що пропускають ультрафіолетові промені. Кольорові фосфатні стекла характеризуються більшою чистотою забарвлення і, іноді, більшою розмаїтістю спектрів поглинання видимого світла, ніж силікатні. Спеціальні світлофільтри, забарвлені молібденом і вольфрамом, можна одержати, наприклад, тільки з фосфатних стекол. На фарбування фосфатних стекол домішкове залізо майже не робить впливу.

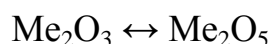
З фосфатних систем можуть бути отримані оптичні стекла, що поєднують високий показник заломлення з порівняно високим коефіцієнтом дисперсії. Щодо цього становлять інтерес стекла, що містять разом з фосфорним ангідридом оксиди SrO, BaO, La_2O_3 і Y_2O_3 .

Фосфатні стекла можуть бути як тугоплавкими, так і легкоплавкими. Тугоплавкі стекла синтезують звичайно на основі безлужних систем MeO- Al_2O_3 - P_2O_5 , до яких додають оксиди B_2O_3 і SiO_2 . Вони мають високий електричний опір і починають розм'якшуватися тільки при температурах вище 600 °C. Легкоплавкі фосфатні системи додатково включають у свій склад Li_2O , Na_2O , PbO , фториди і інші плавні і знаходять застосування як емалі на виробках з алюмінію.

Деякі види фосфатних стекол набувають властивість електретів — матеріалів, здатних накопичувати електричний заряд при опроміненні іонізуючим випромінюванням і втримувати його протягом тривалого часу.

3.11.2. Арсен, стибій, вісмут, ванадій, ніобій, тантал

Ці елементи можуть бути присутні у склі в двох ступенях окиснення: +3 і +5, відповідно у вигляді оксидів. Залежно від окислювально-відновних умов процесу може встановлюватися рівновага:



У даному розділі розглянуті випадки, коли вміст цих оксидів достатньо високий. У цих випадках названі елементи зберігають ступінь окиснення +3.

Оксид арсену в склоподібному стані може бути отриманий шляхом його плавлення в платиновому тиглі при високому тиску. Розплавлена маса повинна бути охолоджена шляхом загартування.

Значно легше утворюють стекла в бінарних системах $\text{Me}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3$ і $\text{MeO}-\text{As}_2\text{O}_3$, що містять до 40...50 % Li_2O , Na_2O , K_2O та до 50 % SrO , BaO , PbO . Отримані також стекла на основі As_2O_3 у сполученні з Sb_2O_3 , SeO_2 , TeO_2 , V_2O_5 , MoO_3 .

Sb_2O_3 також може бути отримана в скловидному стані шляхом швидкого загартування.

Стійкість антимоунітних стекел поліпшується при введенні в їхній склад одночасно двох лугів (K_2O та Na_2O) і оксиду алюмінію. Область склоутворення в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3$ відповідає наступним складам (ваг. %): Sb_2O_3 53...78, Al_2O_3 7...21, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 12...16. Антимоунітні стекла також добре сполучаються з V_2O_3 і As_2O_3 .

Чистий оксид бісмуту не утворює скла, однак, на його основі виявилось можливим одержати стекла в системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$, що містять до 87,6 ваг. % Bi_2O_3 . Підвищення стійкості бісмутитних стекел досягається введенням другого склоутворювача (SiO_2 , V_2O_3 , P_2O_5). Бісмутитні стекла відрізняються надзвичайно високою густиною (5,0...8,3) і показником заломлення (1,80...2,22).

Оксиди ванадію, ніобію і танталу мають ступінь окислювання +5, хоча у відновних умовах можуть переходити в нижчу форму.

Чистий оксид ванадію отриманий у склоподібному стані лише шляхом миттєвого загартування.

У скловидний стан здатні переходити бінарні ванадатні системи $\text{SrO}-\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ та ін. Найбільш стійкі фосфато-ванадатні стекла $\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ і $\text{Me}_m\text{O}_n-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$, де Me_mO_n різні оксиди від I до VI групи періодичної системи. Вміст V_2O_5 може становити до 90 мол. %.

У виробництві скла Nb_2O_5 і Ta_2O_5 використовуються в незначних кількостях внаслідок їх високої вартості. Однак перший з них становить значний інтерес, як компонент стекел для електронної техніки.

Ніобійвміщуючі скловидні системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ можуть бути основою для одержання прозорих ситалів, що мають електрооптичну активність, тобто здатність обертати площину поляризації світла під впливом поперечного електричного поля. Електрооптичний ефект дають прозорі ситали, утворені в системі $\text{NaNbO}_3-\text{SiO}_2$ при вмісті SiO_2 від 15 до 30 ваг. % з невеликою домішкою кадмію. Ta_2O_5 також є компонентом оптичних стекел.

3.12. Елементи VI групи в неорганічних стеклах

Елементи основної підгрупи VI групи сульфур, селен, телур мають важливе значення в технології скла. Їх роль є дуже багатоплановою. Сульфур, що вводиться в шихту у вигляді сульфатів, бере активну участь у створенні необхідних окислювально-відновних умов, є прискорювачем варіння, освітлювачем. Сульфіди важких металів можуть служити прискорювачами варіння та каталізаторами в технології ситалів. Сульфіди та селеніди деяких металів, особливо кадмію, є інтенсивними молекулярними барвниками.

Під терміном «халькогенідні стекла» розуміють стекла, що містять S, Se і Te. У розплавах S і Se містяться кільця і ланцюжки, які, з'єднуючись, формують структуру речовини в скловидному стані. Розплави телуру, що важко утворюють скло, також містять ланцюжки, схожі на ланцюжки в розплавленому селені.

Структурні моделі таких стекол побудовані на основі припущення про сильні ковалентні зв'язки між атомами халькогенів. При низькій температурі розплави сірки містять восьмичленні кільця, утворені ковалентними зв'язками між сусідніми атомами сірки. При температурі вище 160 °C кільця перетворюються в дуже довгі ланцюжки, що містять більше 10^6 атомів. Розплав Se містить більш короткі ланцюжки, а в розплаві Te ланцюжки ще коротші. Ці ланцюжки утворюють полімерні структури, подібні до структур деяких фосфатних стекол.

Склоутворювачами в таких системах є сульфур, селен і телур. У сполученні з ними до складу стекол можуть входити фосфор, силіцій, германій, стибій, бісмут, станум, аргентум, плюмбум, галій, індій, цинк, кадмій, купрум, аурум. Такі елементи як бор і алюміній у халькогенідних системах дають стекла, що легко розкладаються на повітрі, і тому для синтезу стійких систем не застосовуються.

Якщо стекла містять ще і галогеніди, то вони називаються *халько-галогенідними стеклами*.

Головними склоутворювачами серед подвійних сполук є селеніди арсену, германію, фосфору (As_2Se_3 , $GeSe_2$, P_2Se_3) і сульфіди арсену As_2S_3 і германію GeS_2 . Одержання телуридів у скловидному стані пов'язане з більшими труднощами. Телуриди звичайно вводяться в скло в композиції з селенідами і сульфідами.

Всі халькогенідні стекла легкоплавкі. Щоб уникнути окиснення, плавка стекол здійснюється в вакуумі. Халькогенідні стекла швидко і легко кристалізуються. Тому для переведення розплавів у скловидний стан доводиться вдаватися до швидкого охолодження.

Всі стекла мають високий коефіцієнт розширення, високий показник заломлення і низьку температуру розм'якшення. Їхня твердість і модуль пружності в кілька разів менше твердості і модуля пружності силікатних стекол.

Через те, що в таких стеклах відсутній кисень, вони добре пропускають випромінювання в ближній інфрачервоній області. У більшості випадків ці стекла непрозорі у видимій області, помітне пропускання починається з довжин хвиль більше 1 мкм.

Халькогенідні стекла застосовуються для виготовлення оптичних вікон для інфрачервоної техніки. Халькогенідні стекла часто виявляють напівпровідникові властивості, тобто в порівнянні з оксидними стеклами, вони мають більш вузьку заборонену зону.

В скляних розплавах ступінь окиснення елементів побічної підгрупи VI групи молібдену і вольфраму складає +6. На основі оксидів цих елементів MeO_3 одержують молібдатні і вольфраматні стекла.

Використовуючи миттєве загартування можна одержати в напівскловидному стані чисті оксиди MoO_3 і WO_3 . Однак навіть у таких умовах ці оксиди є частково закристалізовані. Додаванням до оксиду MeO_3 невеликих кількостей іншого оксиду, особливо типового склоутворювача, можна істотно змінити властивості розплаву при охолодженні.

В системі $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ утворюються стекла, що відрізняються особливо високою густиною і здатністю поглинати рентгенівські промені.

3.13. Елементи VII групи в неорганічних стеклах

Присутність елементів VII групи – галогенів (фтору, хлору, бром, йоду) у склі доцільно розглядати в двох аспектах.

Перший з них відповідає випадку, коли їхня кількість мінімальна (від часток до одиниць відсотків). Вони не беруть участь у структуроутворенні стекол. Їхня роль обмежується стадією скловаріння. Сполуки на їхній основі можуть прискорювати скловаріння, заглушати скломасу та т.д.

Другий аспект – це випадок, коли атоми галогенів беруть участь у побудові сітки скла, тобто виступають у ролі склоутворювачів.

Галогени часто застосовують у якості освітлювачів. Фториди відносяться до числа широко застосовуваних компонентів стекол і емалей. При введенні фтору у вигляді сполук Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , NaF , $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$, CaF_2 та ін. різко знижується в'язкість склоутворюючих розплавів. Тому фтористі сполуки застосовують в скловарінні для зменшення кількості лужних оксидів, що вводяться в скло, і для заміни дефіцитних плавнів, наприклад, борного ангідриду. При однакових молярних концентраціях здатність діяти як плавень у CaF_2 приблизно у два рази сильніше, ніж NaF ,

а дія NaF сильніше, ніж Na_2O . Галогеніди особливо ефективні для освітління розплавів, що містять у великих кількостях оксид алюмінію.

Розчинність фтору в оксидних стеклах обмежена. У звичайних силікатних стеклах кількість фтору, що розчиняється, не перевищує 3 мас. %. Надлишок виділяється у вигляді кристалічних фторидів, надаючи склу опаловість або непрозорість. Ця їхня властивість використовується у виробництві опалових і молочних стекол. Разом з тим фторвміщуючі стекла легко пересичуються кремнеземом і мають значну тенденцію до виділення кристобаліту і тридиміту. Застосування хлористого натрію в скловарінні обмежується невеликими добавками (1...2 %) як прискорювача варіння, що трохи знижує в'язкість розплаву і сприяє видаленню з нього міхурів. У силікатних склоутворюючих розплавах звичайно розчиняється не більше 0,35...0,75 % хлору.

Броміди і йодиди також помітно прискорюють видалення міхурів із розплавленого скла при варінні. Їхня дія як освітлювачів значно сильніше, ніж хлоридів. Однак внаслідок дефіцитності, у практиці скловаріння для цієї мети вони не використовуються.

Специфічні цінні властивості надає склу хлористий аргентум. Присутністю хлористого аргентуму обумовлені фотохромні процеси, тому AgCl входить як невід'ємний компонент у фотохромні стекла. Найбільш чутливі фотохромні стекла темніють під впливом світла ртутної лампи за 10...30 секунд і так само швидко просвітлюються після припинення опромінення. Процес цей оборотний і скло не відчуває «втоми» при експлуатації. Оборотність реакцій потемніння та просвітління відрізняє фотохромні стекла від звичайних fotocутливих стекол.

З іншого боку галогени можуть бути основою для побудови просторової сітки скла, утворюючи так звані галогенідні стекла. Вони можуть це здійснювати разом з киснем, утворюючи галогеноксидні стекла.

Скловаріння галогенвміщуючих стекол відрізняється рядом особливостей. У деяких випадках виникають технічні проблеми, що помітно ускладнюють цей процес у порівнянні із традиційним скловарінням оксидних стекол (леткість, токсичність і т.д.). Однак одержувані стекла відрізняються унікальними показниками експлуатаційних властивостей, які не можуть бути отримані в оксидних стеклах.

Галогеніди, як правило, відносно легкоплавкі. Для їхніх розплавів в області переходу в скловидний стан характерний дуже крутий нахил графіка в'язкість-температура (короткі стекла). Звичайно різниця між температурою переходу в скловидний стан і практичною температурою плавлення становить лише кілька сотень градусів. Заміна фтору на інші

галогени сильно знижує в'язкість розплавів у ряді $Cl > Br > I$. Деякі галогенідні розплави, що містять йодиди, можуть мати величину T_g , що близька до кімнатної температури.

Галогенвміщуючі стекла – унікальний клас стекел з аніонною провідністю. Вперше аніонна провідність була виявлена в плюмбум-галоген-силікатних стеклах, що містять менше 50 мол. % оксиду силіцію. Якщо PbO замінити галогенідом PbX_2 , де X — будь-який галоген, то провідність таких стекел зростає на кілька порядків. Для стекел, що містять однакову кількість галогеніду плюмбуму, провідність збільшується в ряді $I < Br < Cl < F$. Крім того, якщо в склі одночасно присутні два різних галогени, проявляється полігалогенідний, або *поліаніонний ефект*, аналогічний полілужному ефекту.

Відомі і інші системи з аніонною провідністю: плюмбум-фторборатні, фтор-германатні, плюмбум-фтор-силікатні, кальцій-фторалюмінатні, фтор-фосфатні стекла.

Стекла, утворені фторидами важких металів, звичайно менш щільні, ніж оксидні стекла з тими ж металами, що пояснюється високим вмістом іонів фтору.

Важливе практичне значення мають фтор-берилатні стекла. Розплави BeF_2 мають відносно низьку в'язкість. BeF_2 містить берилієво-фторидні тетраедри, схожі на аналогічні структурні групи кварцу або кристобаліту. Розміри іонів Be^{2+} і Si^{4+} , а також F^- і O_2^- майже збігаються, тому скловидний фторид берилію дуже схожий на скловидний оксид кремнію, і його структурна сітка побудована з тетраедрів, що з'єднані всіма чотирма вершинами. Однак зв'язки в структурі BeF_2 істотно слабкіше, ніж у структурі SiO_2 , що проявляється у властивостях відповідних стекел.

У чистому виді стекла можуть бути отримані в ряді бінарних систем, що містять BeF_2 і фториди лужних або лужноземельних металів. Основою фтор-берилатних стекел є BeF_2 . Чистий фторид берилію найменш схильний до кристалізації; додавання до нього інших фторидів послабляє стійкість скловидного стану. Однак BeF_2 досить гігроскопічний, для підвищення хімічної стійкості, вміст BeF_2 у склі обмежують 30...40 мол. %. З інших фторидів до складу скла звичайно вводять фториди алюмінію, магнію, кальцію, стронцію та барію. Фториди лужних металів не використовують через їх малу хімічну стійкість.

До найцінніших якостей фтор-берилатних стекел відносяться їхня висока стійкість до дії жорстких випромінювань (ультрафіолетові, рентгенівські, γ -промені) і таких агресивних середовищ як фтор і фтористий водень. Вони мають також підвищене пропускання в суміжному до видимого діапазону УФ- і ІЧ-областях спектра. Показник заломлення їх нижче, ніж будь-яких інших типів стекел.

Фтор-берилатні стекла є унікальним класом стекел з аніонною провідністю. Переносником струму у фтор-берилатних стеклах служать аніони фтору. Характерна риса стекел – винятково високий температурний коефіцієнт електропровідності.

Серед хлоридів у скловидний стан можна перевести лише окремі сполуки. Так, скловидний $ZnCl_2$ легко розчиняється у воді, через що має обмежене практичне застосування. Додаток галогеніду лужного металу полегшує склоутворення і дозволяє формувати вироби великого розміру. Його структурна сітка складається із цинк-хлоридних тетраедрів, що схожі на тетраедри, які існують в BeF_2 і SiO_2 і зв'язані між собою своїми вершинами.

В стеклах, що містять значну кількість оксиду плюмбуму, більшу частину кисню в структурній сітці можна замінити кожним із чотирьох галогенів. Такі стекла є аніонними електропровідниками. Їх електропровідність може бути збільшена на кілька порядків, якщо замінити PbO на PbX_2 , де X — F, Cl, Br або I.

3.14. Елементи – барвники в неорганічних стеклах

3.14.1. Іонні барвники

З використанням відповідних комбінацій іонних барвників можна одержати майже всі колірні відтінки, за винятком чистого червоного. Елементи 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).

Оксид кобальту є дуже інтенсивним барвником. Забарвлення не залежить від окисних або відновних умов. У звичайних умовах варіння кобальт присутній у склі тільки у двовалентній формі.

Крива поглинання для кобальту має три характерних максимуми, що припадають на середню частину спектра видимого випромінювання. Дуже слабке поглинання спостерігається у фіолетово-синій і червоній частинах спектра. Від балансу цих складових і залежить остаточне забарвлення. Воно, переважно, синє-фіолетове.

Нікель забарвлює скло досить інтенсивно. Забарвлення не залежить від окисних або відновних умов. У склі знаходиться як двовалентні іони. Забарвлення скла нікелем у видимій частині спектра залежить від складу основного скла, і особливо від присутності в ньому лугів. Для натрієвих стекел спостерігається слабке поглинання червоного випромінювання і помітне збільшення поглинання в зеленій, блакитній і синій частинах спектра, і лише деяке зниження поглинання в самій короткохвильовій

фіолетовій частині спектра. В результаті остаточним забарвленням є червоно-коричневе або жовто-коричневе.

Манган у склі знаходиться в формі двовалентного і тривалентного іонів. Абсорбційний спектр Mn_2O_3 має сильні максимуми поглинання при довжинах хвиль 490...500 нм. Тому Mn^{3+} добре пропускає випромінювання по краях видимого спектра і забарвлює скло в інтенсивний червоно-фіолетовий колір.

Стекла, що містять тільки Mn^{2+} майже безбарвні. Однак такі стекла окислюються вже при остиганні, і кінцеве забарвлення буває жовтим або коричнюватим.

У склі звичайного складу хром завжди присутній у двох ступенях окислювання, а саме Cr^{3+} і Cr^{6+} , причому звичайно переважає тривалентний іон. В умовах проведення процесу в відновних умовах їхній колір синювато-зелений з мінімумом поглинання 550...560 нм.

При варінні в окисних умовах, особливо стекол з високим вмістом лугів і свинцевих стекол, превалує шестивалентний хром. Він викликає жовтувато-зелене або жовте забарвлення скла. У свинцевих стекол можливий навіть жовтогарячий або червоний відтінок.

Іони Cu^{2+} забарвлюють скло в синій колір. При варінні у відновних умовах з'являється жовте або коричневе забарвлення, а іноді і помутніння, що викликано виділенням речовини в колоїдному стані.

Забарвлення скла ферумом є найпоширенішим тому що Fe_2O_3 , як домішка, міститься майже в усіх сировинних матеріалах, і особливо в піску. У склі залізо зустрічається в формі іонів Fe^{3+} і Fe^{2+} .

У тривалентній формі ферум забарвлює скло в жовтувато-зелений або жовтий колір, у двовалентній – у синювато-зелений. Стекла, зварені в окисних умовах, коли переважає Fe^{3+} , показують підвищене поглинання у фіолетовій і червоній частинах спектра. Відтінок скла в цьому випадку буде жовтувато-зеленим.

У стеклах, одержаних у відновних умовах, де переважає вміст Fe^{2+} , скло забарвлюється в синювато-зелений колір.

З рідкісноземельних елементів для забарвлення скла переважно застосовуються тільки три: церій, неодим і празеодим.

У церієвих стеклах кількість іонів Ce^{3+} звичайно в декілька разів вище кількості іонів Ce^{4+} . Забарвлення скла обумовлено присутністю Ce^{4+} , що викликає сильне поглинання у фіолетовій частині спектра. Для вапняно-натрій-кремнеземистих стекол жовте або жовтувато-коричневе забарвлення з'являється тільки при вмісті 5...10 % CeO_2 в шихті.

Характерною властивістю стекол, що містять неодим, є спектр із вузькими смугами поглинання, чого не можна досягти ніякими іншими іонами, що забарвлюють. Причиною цього є стабільні тривалентні іони

Nd_2O_3 . Забарвлення стекол оксидом неодиму відрізняється гарною відтворюваністю та від умов варіння не залежить.

Для неодиму у видимій частині спектра характерне поглинання жовтого випромінювання. Загальне забарвлення може бути фіолетово-синім або червоно-фіолетовим. Ефективність забарвлення неодиму мала. Для одержання слабких пастельних тонів необхідно використовувати його в кількості не менш 3...4 %.

Неодим, застосовуються для знебарвлення високоякісних кристалевих стекол та для імітації дорогоцінних каменів.

Празеодим забарвлює скло в ясно-зелений колір.

3.14.2. Молекулярні барвники

До цієї групи відносяться сульфур, селен і їхні сполуки. Деякі молекулярні барвники утворюють у склі власні фази (включення колоїдних розмірів). Кінцеве забарвлення в цьому випадку досягається за допомогою теплової обробки – так званого наведення. У цьому випадку молекулярні барвники мають багато спільного з так званими колоїдними барвниками.

У процесі забарвлення істотне значення має сульфур у формі сульфідів деяких металів (Fe, Cd, Sb), які викликають жовте, коричневе, червоне забарвлення. Сульфід лужних і лужноземельних металів практично скло не забарвлюють. Сульфід цинку також не забарвлює. Серед стекол, забарвлених сіркою, необхідно відзначити жовті (бурштинові) стекла, кадмієві жовті стекла та сурм'яний рубін.

Спрощено можна вважати, що забарвлюючими центрами в уьому випадку є молекули FeS. Крива поглинання бурштинових стекол показує дуже сильну абсорбцію в області ультрафіолетового, фіолетового та синього випромінювання, у той час як жовті, червоні та інфрачервоні промені при проходженні через бурштинове скло практично не змінюються.

При забарвленні стекол молекулами сірчистого кадмію CdS вони одержують яскравий жовтий відтінок. Крива поглинання показує винятково високі значення в короткохвильовій частині спектра та мінімальні значення в довгохвильовій.

Основною речовиною для одержання рожевого забарвлення є атомний розчин селену у склі. Зі стекол, забарвлених сполуками селену, найбільше значення для практики мають стекла жовтогарячого або інтенсивного червоного кольору (селеновий рубін), що отримані з використанням змішаних кристалів сульфоселеніду кадмію.

З додаванням селену або його сполуки в шихту для кадмієвого жовтого скла (CdS) чистий жовтий відтінок переходить у жовтогарячий

колір або навіть у червоний рубіновий. Носієм цього забарвлення є ультрамікроскопічні змішані кристали сульфоселеніду кадмію ($CdS \cdot CdSe$).

Крива спектрального поглинання стекел, що містять тільки $CdSe$ нагадує за своєю формою криву поглинання кадмієвих жовтих стекел, положення яких у видимій частині спектра зміщається вбік червоної області.

У випадку використання сульфоселенідів кадмію ($CdS \cdot CdSe$) можна забарвлення з поступовим переходом від чисто жовтого через жовтогарячий до чисто червоного кольору.

3.14.3. Колоїдні барвники

Пересичені розчини деяких металів у скломасі при охолодженні є причиною випадання колоїдних частинок у формі кристалічних зародків.

В результаті теплової обробки (наведення) відбувається подальший ріст кристалів. Ця дисперсна фаза викликає поглинання світла і характерне забарвлення: пурпурне – для золотого рубіна, жовте – при фарбуванні аргентумом, червоне – для мідного рубіна.

На забарвлення скла впливають розмір і кількість частинок золота; при розмірі кристалів менше 5 нм одержують стекла безбарвні або ясно-жовті, зі збільшенням частинок до 10 нм – стекла рожевого кольору, при розмірі частинок 10...20 нм – фіолетово-червоного відтінку, і, нарешті, частинки величиною 20...50 нм дають можливість одержати червоні або пурпурні рубіни. Золотий рубін відрізняється від селенових або мідних тем, що поглинає зелене випромінювання і пропускає світло в червоній і синій областях спектра. У зв'язку із цим він відрізняється більш високим загальним світлопропусканням.

Поглинання світла колоїдними частками срібла в склі залежить насамперед від їхнього розміру і кількості. При цьому зеленуватий відтінок (лимонно-жовтий), обумовлений тонкими частинками Ag розміром до 30 нм, переходить із їхнім зростанням в область жовтогарячих тонів.

Мідний рубін (темно-червоне скло) відрізняється від золотого та селенового рубінів меншою яскравістю (більший вміст сірого відтінку), що можна приписати присутності іона окису міді, що абсорбує у червоній частині спектра. Носієм забарвлення мідного рубіна є кристали міді колоїдного розміру.

3.15. Контрольні завдання та запитання

1. Чому в системах бінарних силікатних стекол області склоутворення обмежені з боку низькокремнеземних складів і, іноді, з боку висококремнеземних?
2. Яким чином концентрація немісткових атомів кисню впливає на здатність розплавів до склоутворення?
3. В чому полягає суть полілужного ефекту?
4. На які експлуатаційні властивості стекол завдає певний вплив дволужний ефект?
5. Яким чином іонний обмін може впливати на міцність скловиробів?
6. Як іон гідрогену приймає участь у побудові сітки скла?
7. Які існують джерела потрапляння іону гідрогену у скло?
8. В яких випадках треба враховувати присутність води у склі?
9. Які елементи у вигляді двовалентних катіонів використовуються в скловарінні та які специфічні властивості вони обумовлюють?
10. У чому полягає ефект «придушення» при додаванні у скло двовалентних катіонів?
11. Чому в системах бінарних боратних стекол області склоутворення обмежені з боку низькоборатних складів і, іноді, з боку високоборатних?
12. Яким чином побудована сітка боратного скла?
13. Як трансформується будова боратного скла за наявності в ньому оксиду лужного металу?
14. У чому полягає так звана борна аномалія?
15. При виготовленні яких виробів борний ангідрид є незамінним компонентом стекол?
16. Як і чому в системі $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ області ліквідації мають характерну тенденцію до зсуву?
17. Яку будову мають стекла на основі системи $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$?
18. Які оксиди елементів IV групи використовуються в скловарінні та яка їхня роль?
19. Якою є будова фосфатних стекол і яка функціональна роль оксигену в них?
20. Які специфічні властивості мають фосфатні стекла?
21. Що таке халькогенідні стекла?
22. Які специфічні властивості мають халькогенідні стекла?
23. Що таке галогенідні стекла?
24. Які специфічні властивості мають галогенідні стекла?
25. За яким принципом класифікуються барвники силікатних стекол? Яких кольорів можна досягти з їх застосуванням?

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ СКЛОУТВОРЮЮЧИХ РОЗПЛАВІВ

4.1. Сировинні матеріали

Сировинні матеріали в технології скла можна підрозділити на головні (необхідні для одержання стекел заданого хімічного складу) і допоміжні (призначені для забарвлення стекла, додання йому непрозорості або, навпаки, високого світлопропускання, а також для прискорення і полегшення підготовки розплаву).

Стекла отримують як з високоякісних хімічно чистих компонентів, так і з сумішей менш чистих мінеральних речовин. Зразки стекел для наукових досліджень одержують із хімічно чистих речовин. Звичайне скло, яке виготовляється у великих кількостях, одержують переважно з природних мінералів, гірських порід.

Для одержання однорідних розплавів сировинні матеріали повинні мати *постійний хімічний склад* як в об'ємі партій, що надходять у виробництво (хімічна однорідність або сталість складу всієї партії), так і в часі між послідовними партіями (сталість складу в часі). У матеріалах, що використовують для виробництва безбарвних стекел, строго нормується вміст домішок, що забарвлюють скло: сполук заліза, титану, хрому, вуглецю. У сировинних матеріалах обмежують також вміст домішок тугоплавких речовин (корунду Al_2O_3 , циркону $ZrSiO_4$ та ін.), які дуже повільно розчиняються в розплавах скла і можуть залишитися у виробках у вигляді сторонніх включень.

Добре підготовлений сировинний матеріал повинен мати однорідний і постійний в часі зерновий (*гранулометричний*) склад. Для кожного виду сировини нормуються найбільш бажані (оптимальні) розміри зерен, при яких цей матеріал не утворює грудок, добре, без розшарування, змішується з іншими компонентами шихти, менше випаровується, активно вступає в хімічні реакції і рівномірно розчиняється в розплаві.

Головні сировинні матеріали поділяються на матеріали, що вводять до складу стекел кислотні, лужні і лужноземельні оксиди.

До кислотних оксидів, що застосовуються в виробництві промислових стекел, відносяться SiO_2 , Al_2O_3 і B_2O_3 . В стекла технічного призначення вводять також P_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 і GeO_2 .

У структурі більшості промислових стекел SiO_2 утворює основний кремнекисневий каркас. Його вміст становить 55...82 %. Із природних матеріалів, що містять кремнезем, для виробництва стекел застосовують головним чином кристалічні породи — кварцові піски, кварцити,

піщаники, жильний кварц. Можна використовувати також аморфні різновиди природного SiO_2 — вулканічні гірські породи, опоки, трепели.

Кварцові піски — осадова уламкова порода, що складається із зерен кварцу. Домішками в них є глина, польовошпатові породи, вугілля і інші органічні речовини, сполуки феруму і тугоплавкі мінерали. Ферум вмісні домішки містяться в пісках як компоненти супутніх глинистих домішок, плівок гідроксидів феруму на поверхні зерен піску або включень важких мінералів всередині зерен. З тугоплавких мінералів у пісках зустрічаються важкі зерна хроміту, рутилу, циркону, кіаніту, силіманіту та ін.

Високоякісні скляні піски мають білий колір із сіруватим або жовтуватим відтінком. Домішки глини і органічних речовин надають піскам жовте і коричнювато-червоне забарвлення. За ДСТУ і ТУ в них нормується вміст основної речовини SiO_2 (в % по масі). Піски для листового і будівельного скла і виробів технічного скла можуть містити 0,05...0,07 % по масі двовалентного та тривалентного феруму в перерахуванні на Fe_2O_3 . У найчистіших пісках нормується також вміст Cr_2O_3 (до 0,00015), TiO_2 (до 0,05), V_2O_5 (до 0,001) і загальна кількість важких мінералів (менш 0,05).

У пісках, що використовуються для виробництва скла, повинно бути не більше 5 % зерен крупніше 0,5 мм і не більше 8 % зерен дрібніше 0,1 мм (пилу), які найбільш забрудненими домішками заліза.

Природні піски найчастіше містять забарвлюючі домішки більше, ніж допускається стандартами. Тому піски збагачують, тобто видаляють із них сторонні домішки, і тим самим підвищують вміст основної речовини.

Оксид бору B_2O_3 до складу стекол вводять хімічними продуктами — борною кислотою, бурою, боратом кальцію.

Боровміщуючі матеріали застосовують головним чином у виробництві технічних, оптичних і кольорових стекол. B_2O_3 у складі скла сприяє зниженню коефіцієнта теплового розширення, підвищенню термічної та хімічної стійкості стекол і поліпшенню їх кристалізаційних властивостей.

Оксид алюмінію, подібно до оксиду бору, підвищує термічну та хімічну стійкість скла і його механічну міцність і гальмує кристалізацію. Разом з тим Al_2O_3 — тугоплавкий матеріал. Він розчиняється в силікатних розплавах повільніше, ніж кремнезем, і значно підвищує їхню в'язкість.

Оксид алюмінію вводять природними сировинними матеріалами — польовими шпатами, пегматитом, нефеліном, каоліном, а також хімічними продуктами — глиноземом і гідроксидом алюмінію.

Глинозем — технічний оксид алюмінію, що містить до 99 % по масі Al_2O_3 . В шихти листового і будівельного скла Al_2O_3 вводять природними

матеріалами і концентратами — продуктами комплексної переробки гірських порід на збагачувальних підприємствах.

Польові шпати – калієві – ортоклаз або мікроклін $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, натрієві – альбіт $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, кальцієві – анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ і природні тверді розчини на основі двох останніх – плагіоклази – змішані кристали альбіту і анортиту в різних співвідношеннях.

В технології скла переважно застосовують чисті польовошпатові концентрати. Вони містять до 97 % польових шпатів і не більше 5 % домішок – кварцу, слюди, а також тугоплавких важких мінералів (циркону, корунду, егірину).

Пегматити (суміш 75 % польового шпату і 25 % кварцу) є щільною крупнокристалічною дуже міцною породою. Їх подрібнюють безпосередньо на родовищах і поставляють для виробництва скла в меленому вигляді, очищеними від металевого заліза, що потрапило в них при обробці.

Нефеліновий концентрат — тонкозернистий сірий порошок, продукт переробки апатито-нефелінової руди. Він містить не менш 29 % Al_2O_3 по масі, але завдяки високому вмісту лужних оксидів (18...19 % по масі) легко переходить в розплав. Однак через високу концентрацію оксидів феруму (близько 3 % по масі) нефеліновий концентрат не використовують у виробництві безбарвних стекел.

Каоліни — вивітрені порошкуваті гірські породи, м'які, пластичні, шаруватої будови. Їх основою є шаруватий силікат каолініт $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. На заводи скляного виробництва вони надходять у підготовленому і збагаченому виді. Через тугоплавкість і здатність до грудкування каолін застосовують у складі шихти попередньо добре змішаним із содою.

Щоб надати деяким технічним стеклам необхідні фізико-хімічні властивості у їхній склад іноді вводять також оксиди фосфору, цирконію, титану, германію.

Пентоксид фосфору можна вводити до складу шихти хімічними продуктами – фосфатами натрію і кальцію, подвійним суперфосфатом і апатитовим концентратом.

Склад технічного фосфату кальцію $Ca_3(PO_4)_2$ (подвійного суперфосфату): 48 % P_2O_5 , 18...20 % CaO . Апатитовий концентрат містить по масі близько 40 % P_2O_5 і 50 % CaO .

Фосфат натрію бажано вводити у вигляді кислої солі ортофосфорної кислоти H_3PO_4 , наприклад Na_2HPO_4 . Для спеціальних і технічних стекел застосовують також фосфати амонію, алюмінію, барію та ін. В оптичному скловарінні для введення P_2O_5 віддають перевагу похідним метафосфорної кислоти HPO_3 , наприклад KPO_3 . Якщо вміст P_2O_5 у склі перевищує

50 мол. % не представляється можливим відмовитися від використання ортофосфорної кислоти.

Діоксид цирконію ZrO_2 знаходить застосування у виробництві хімічно стійких стекол. Діоксид цирконію вводять до складу стекол найчастіше за допомогою 95% концентрату мінералу циркону (силікату $ZrSiO_4$), що одержують при комплексній переробці гірських порід, які містять цей мінерал.

Діоксид титану TiO_2 — штучний продукт, що одержують з титанистих шлаків або мінералів (сфену $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$, ільменіту $FeTiO_3$).

Основним лужним оксидом в технології скла є оксид натрію Na_2O , що вводять до складу стекол переважно з карбонатом натрію Na_2CO_3 — кальцинованою содою, а також частково з сульфатом натрію Na_2SO_4 , нітратом $NaNO_3$ і гідроксидом $NaOH$.

Сульфат натрію Na_2SO_4 — природний і синтетичний вводять в шихти замість частини соди. У шихтах листового і будівельного скла таким чином вводять до 15% Na_2O по масі.

Самою реакційноздатною сполукою натрію, що вступає у взаємодію з SiO_2 вже при 200 °С з утворенням силікатів натрію, є *гідроксид натрію* $NaOH$ (їдкий натр). Також $NaOH$ застосовують при холодному способі одержання рідкого скла і гідротермальному розкладанні аморфних гірських порід для одержання скляної шихти.

Оксиду калію K_2O вводять до складу шихт з карбонатом K_2CO_3 , нітратом KNO_3 і сумішшю карбонатів калію і натрію — нефеліновою содою.

Оксид літію Li_2O вводять у стекла найчастіше з карбонатом літію Li_2CO_3 . Іноді оксид літію вводять також з природним мінералом — сподуменом $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$.

Лужноземельні оксиди MgO , CaO , ZnO , SrO , BaO , PbO — третя найважливіша група компонентів промислових стекол, завдяки яким ці стекла набувають стійкість до дії води і хімічних реагентів.

Оксид магнію MgO вводять до складу листових і будівельних стекол з природним матеріалом — подвійним карбонатом кальцію-магнію — доломітом $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, з яким в скло вноситься також і оксид кальцію. В склад технічних стекол і ситалів, що не містять CaO , оксид магнію вводять з природним або штучним вуглекислим магнієм $MgCO_3$ та оксидом магнію MgO .

У склад листового і будівельного скла частина оксиду кальцію CaO вводиться з доломітом. Інша частина додається за допомогою природних карбонатів кальцію — вапняку або крейди.

Оксид барію BaO — компонент технічних стекол. BaO вводять до складу скла з карбонатом, сульфатом і нітратом барію.

PbO іноді вводять у шихти стекел у вигляді технічного жовтого оксиду плюмбуму — глету PbO, але, переважно, у вигляді сурику Pb₃O₄. Для одержання особливо чистих стекел використовують синтетичний нітрат плюмбуму Pb(NO₃)₂.

Оксид цинку ZnO вводять з хімічним продуктом — цинковими білилами, що містять не менш 96 % ZnO, або азотнокислим цинком Zn(NO₃)₂. Для введення оксиду стронцію SrO використовують технічний карбонат стронцію SrCO₃ або ж концентрат природного мінералу — целестину (сульфату стронцію), з 56,4 % по масі SrO.

Серед допоміжних сировинних матеріалів перш за все доцільно розглянути **прискорювачі** процесів скловаріння. У виробництві листового, будівельного і технічного стекел такими прискорювачами є невеликі добавки хімічних продуктів сульфату натрію, сполук фтору та хлору — кремнефтористого і хлористого натрію, а також нітрати натрію, калію, барію, амонію і інші амонійні солі.

Кремнефтористий натрій Na₂SiF₆ вводять в шихту з розрахунку 0,3...0,5 % фтору понад основний склад скла.

Хлористий натрій NaCl вводять у шихту в кількості 1,5...3 % від її маси.

Амонійні солі вводять в шихту в кількості 0,25... 0,75 % від її маси.

Гарними прискорювачами для реакцій в шихтах, а також для освітління розплаву є сульфіді лужних (Me₂S) і лужноземельних (MeS) металів, особливо активні нелетучі сульфіді, що містяться в складі доменних шлаків. Як прискорювачі придатні склоподібні гранульовані доменні шлаки, що містять не більше 0,4 Fe₂O₃ і не менш 0,5 % сульфідної сірки Їх можна вводити в шихти будівельного скла до 9 % маси шихти.

До **окислювачів** відносяться нітрати Na, K и Ва (селітри), невеликі кількості сульфатів без відновників, а також оксиди арсену, стибію і церію. Як окислювачі нітрати вводять у кількості 1...1,5 % маси шихти, а оксиди церію, арсену і стибію — 0,1...0,3 % по масі від складу скла. Сильніше всього діють окислювачі з найбільш високою температурою розкладання, наприклад оксид церію та суміші нітратів з оксидами арсену і стибію.

Добавка **відновників** у шихти потрібна в тих випадках, коли в них міститься більше 4 % загального вмісту R₂O і RO у вигляді сульфатів натрію та барію, а також при варінні деяких кольорових стекел.

Для відновлення сульфату натрію застосовують вуглецеві матеріали — антрацит, кокс (кам'яновугільний або торф'яний), а також мазут.

У шихтах кольорових стекел в якості відновників застосовують чисті органічні речовини — крохмаль, цукор і, найчастіше, виннокам'яну кислоту і її кислу калієву сіль. Використовують також сполуки

двовалентного стану (SnO ; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) і порошки металів, що не забарвлюють скло (олово, алюміній).

Для забарвлення листового, будівельного і технічних стекол найчастіше застосовують **молекулярні барвники** — сполуки марганцю, кобальту, хрому, нікелю і купруму. Стекла забарвлюють також оксидами феруму, але в цьому випадку одержують бруднувате забарвлення. Тому як барвники їх застосовують тільки у виробництві тарних виробів. Марганець вводять у шихту з природною марганцевою рудою, що містить піролюзит MnO_2 . Технічні стекла забарвлюють чистим препаратом — марганцевокислим калієм KMnO_4 .

Завдяки тому, що в промислових стеклах завжди є домішки оксидів феруму, сульфідне забарвлення звичайно одержують введенням у шихту елементарної сірки (0,3...4 % до маси шихти) або сульфату натрію з надлишком відновника.

Сполуки кобальту вводять у шихту за допомогою оксидів Co_2O_3 або Co_3O_4 , одержуваних хімічним шляхом.

Сполуки хрому вводять у шихту найчастіше у вигляді біхромату калію (хромпіка) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Сполуки нікелю вводять у шихту з триоксидом Ni_2O_3 .

Сполуки купруму вводять з п'ятиводним сульфатом купруму — мідним купоросом $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Оксиди групи рідкісноземельних елементів — як барвники застосовують чисті оксиди, а також азотнокислі солі та концентрати рідкісноземельних елементів.

З групи колоїдних барвників оксид купруму Cu_2O — червоно-бурий кристалічний порошок — вводиться в кількості 1...3 % маси шихти.

Сполуки аргентуму вводять до складу стекол до вмісту 0,1 % Ag . Застосовують 10 % (по масі) розчин нітрату аргентуму — AgNO_3 .

Сполуки ауруму вводять з використанням барвника — 10 % (по масі) водного розчину хлорного ауруму AuCl_3 . Для одержання рожевих стекол досить 0,01 %, рубінових — 0,02 % Au (по масі).

Елементарний селен вводять за допомогою технічного препарату — чорного порошку, що містить (по масі) 98 % Se , а також з селенистокислим натрієм Na_2SeO_3 .

Для усунення небажаного зеленого відтінку, що надається склу оксидами феруму, застосовують фізичні і хімічні знебарвлювачі.

Фізичні знебарвлювачі — сполуки, що надають склу рожево-бузкові кольори, додаткові до забарвлення оксидами феруму. До них відносяться невеликі кількості оксиду марганцю Mn_2O_3 (0,15...0,35 %) і суміші барвників — селен і оксиду кобальту (0,005...0,01 % Se , 0,0001 % CoO) або *рідкісноземельних* оксидів: церію, неодиму. Замість оксидів церію та

неодиму користуються також *рідкісноземельними* концентратами та азотнокислими солями цих елементів.

Оксиди марганцю і *рідкісноземельних* елементів є також і *хімічними* знебарвлювачами. Вони розкладаються з виділенням кисню, який переводить оксиди двовалентного феруму в тривалентну форму, для якої інтенсивність забарвлення в багато разів менше, у чому і полягає механізм хімічного знебарвлення.

Чисто хімічними знебарвлювачами можуть бути сильні окислювачі — суміші нітратів і оксидів арсену і стибію (по 0,02...0,05 % по масі As_2O_3 і Sb_2O_3) або діоксид церію (0,1...0,2 %).

Матеріали, які надають стеклам властивості розсіювати світло і здаватися напівпрозорими (опалесцентними) або повністю непрозорими (глушеними), називають глушниками.

До останнього часу глушниками були головним чином *сполуки флуору* — кремнефтористий натрій і кріоліт — подвійний фторид натрію і алюмінію $3Na \cdot AlF_3$; останній є відходом виробництва суперфосфату. Для деяких видів стекол використовують також фториди кальцію (природний плавиковий шпат CaF_2), магнію, амонію. Фториди вводять в склад стекол із розрахунку 5...8 % по масі F понад основний склад скла. При варці скла до 50 % фтору може випаровуватися; пари його токсичні.

Іноді замість фторидів застосовують *сполуки фосфору* — фосфати Ca і Na.

4.2. Основні стадії склоутворення

4.2.1. Характеристика основних стадій склоутворення

При скловарінні шихта під впливом високих температур (1450...1600 °C для промислових стекол) перетворюється в розплавлену скломасу, з якої після охолодження формують вироби. Процес скловаріння здійснюється при високих температурах у в'язкому середовищі, що рухається (скломасі), вміст якого постійно змінюється за хімічним і фазовим складом, його перебіг істотно залежить від умов теплообміну, характеру руху скломаси та газів.

Процеси, що відбуваються при скловарінні за своєю природою можна умовно поділити на фізичні, хімічні та фізико-хімічні.

До фізичних процесів можна віднести нагрівання шихти, видалення гігроскопічної вологи, видалення летких продуктів, плавлення компонентів.

До хімічних процесів відносять видалення хімічно зв'язаної води, дисоціацію карбонатів, сульфатів, нітратів та інших солей, розкладання

гідратів, реакції взаємодії та утворення силікатів.

До фізико-хімічних процесів відносять поліморфні перетворення, утворення евтектик, взаємне розчинення компонентів у розплавленому стані, взаємодію між газами та склом, взаємодію скломаси з вогнетривами, поверхневі явища, явища переносу.

Весь процес промислового скловаріння включає наступні основні стадії: плавлення шихти, освітлення розплаву, гомогенізацію та охолодження розплаву.

Перша стадія плавлення шихти включає два етапи: силікатоутворення і склоутворення. Під час етапу силікатоутворення компоненти шихти взаємодіють і зазнають фізичні та хімічні перетворення. До кінця цієї стадії більшість газоподібних речовин, що утворюються при підвищених температурах, випаровується. Основні хімічні реакції між компонентами шихти завершуються, шихта перетворюється в спечену масу, що складається із силікатів і залишкового кремнезему. Для натрій-кальцій-силікатних стекол стадія завершується при температурі 900...1150 °С. Підвищення температури прискорює силікатоутворення.

Під час етапу склоутворення починається плавлення спеченої маси, взаємне розчинення компонентів і кремнезему. До кінця стадії скломаса стає прозорою, без непроварених частинок шихти, однак вона ще пронизана великою кількістю бульбашок і звилін, містить зерна кремнезему, які ще не розчинилися, та продовжує залишатися хімічно неоднорідною. Звичайно ця стадія завершується при температурі 1150...1250 °С. Підвищення температури та перемішування прискорюють процеси склоутворення.

Під час стадії освітлення скломаса, стає менш в'язкою, звільняється від видимих газових включень. Стадія закінчується при 1450...1550 °С і в'язкості скломаси 7...20 Па·с. Освітлення прискорюється при підвищенні температури, зменшенні товщини шару скломаси, застосуванні освітлювачів, використанні бурління (барботажу).

Під час стадії гомогенізації скломасу витримують при високих температурах та в деяких випадках перемішують. До кінця стадії вона звільняється від звилін і стає однорідною. Звичайно гомогенізація протікає одночасно з освітленням. Під час стадії остудження температуру скломаси знижують на 200...300 °С, щоб одержати необхідну для вироблення виробів в'язкість.

4.2.2. Плавлення шихти

При нагріванні сировинної суміші протікають різні фізико-хімічні процеси, що супроводжують склоутворення. Наведемо їхню послідовність у порядку зростання температур.

- Твердофазні реакції в області контакту між зернами (утворення подвійних карбонатів і силікатів з виділенням CO_2).
- Утворення евтектичних і карбонатних розплавів, що покривають кварцові зерна.
- Реакції розкладання карбонатів, гідратів з виділенням CO_2 , H_2O ,
- Реакції в рідкій фазі карбонатних розплавів із кварцовими зернами (утворення силікатних розплавів).

Перш за все розглянемо процеси силікатоутворення в безсульфатних шихтах, до яких відносяться реакції в содовій шихті ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$). При нагріванні звичайної скляної шихти при температурі $100\dots 120\text{ }^\circ\text{C}$ видаляється гігроскопічна вода й, починаючи вже з $500\dots 550\text{ }^\circ\text{C}$, утворюється подвійний натрієво-кальцієвий карбонат $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ із температурою плавлення $813\text{ }^\circ\text{C}$ за реакцією:

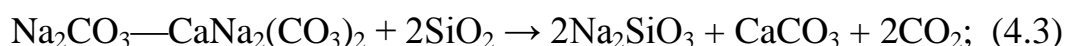


Виділення CO_2 із шихти починається при температурі $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$. При цій же температурі утворюється подвійна сіль $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$, яка починає взаємодіяти з SiO_2 з виділенням CO_2 . При температурі $\sim 720\text{ }^\circ\text{C}$ Na_2CO_3 взаємодіє з SiO_2 з виділенням CO_2 ; при температурі $912\text{ }^\circ\text{C}$ CaCO_3 взаємодіє з SiO_2 з виділенням CO_2 . Розкладання подвійного карбонату при дії кремнезему супроводжується виділенням CO_2 по реакції:

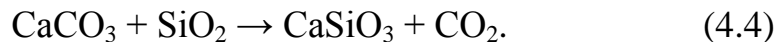


Ця реакція протікає в температурному інтервалі $600\dots 830\text{ }^\circ\text{C}$. При температурі $780\text{ }^\circ\text{C}$ утворюється евтектичний розплав Na_2CO_3 — $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$, що з підвищенням температури все більш активно взаємодіє з SiO_2 . По закінченні взаємодії розплаву з SiO_2 при $890\dots 900\text{ }^\circ\text{C}$ починається реакція між CaO , що знову виділяється з CaCO_3 , і SiO_2 . Процес взаємодії евтектичного розплаву з SiO_2 можна схематично представити в такий спосіб:

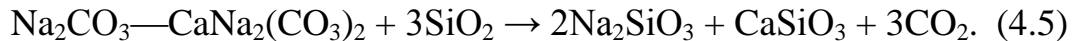
– перша фаза:



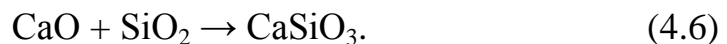
– друга фаза (евтектичний сплав):



Підсумкова реакція матиме вигляд:



При температурі понад 855 °С плавиться сода, що раніше ще не прореагувала; далі, при 912 °С дисоціює CaCO_3 ; при 960 °С подвійний карбонат $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$, що не встиг прореагувати, дисоціює на CaO , Na_2O і CO_2 . Далі при 1010 °С CaO , який раніше не прореагував, утворює з SiO_2 метасилікат кальцію:



До кінця силікатоутворення шихта буде являти собою спечену масу силікатів, пронизану газами, що не встигли виділитися з неї.

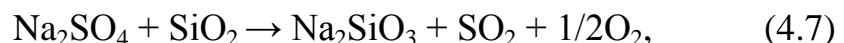
У шихтах, що містять глиноземисті матеріали, при 600...900 °С утворюються лужні та лужноземельні алюмосилікати. У шихті, що містить SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 , MgCO_3 та Na_2CO_3 , в інтервалі 350...700 °С утворюється потрійна сполука $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_2$, а при 550...700 °С – також аналогічна сполука $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ (девітрит).

Евтектики, утворені цими сполуками та силікатами натрію, плавляться при 710...760 °С.

Відповідні температури утворення розплавів наступні: в стеклах системи $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ – близько 800 °С та у стеклах системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ – близько 1100 °С.

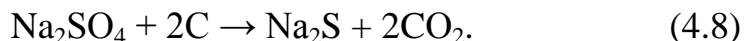
Однак подальше підвищення температури необхідно, щоб у певний час досягти гарної гомогенізації та освітлення скломаси.

Для сульфатних шихт характерними є наступні реакції. При наявності в шихті Na_2SO_4 пряма реакція утворення силікату між сульфатом натрію та SiO_2 , що йде за схемою:



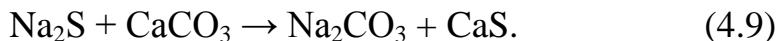
відбувається з помітною швидкістю лише при температурах понад 1200 °С. Для її прискорення до складу шихти вводять відновник (вуглець).

В результаті відновлення сульфату утворюються нестійкі проміжні сполуки сірки, у тому числі сульфід натрію:



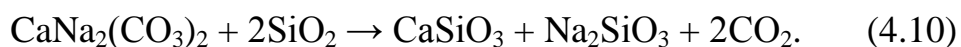
Ця реакція розпочинається при 620 °С.

Сульфід натрію, що утворився, взаємодіє з вуглекислим кальцієм, з утворенням вуглекислого натрію і сульфїду кальцію:



Перебіг цієї реакції відбувається енергійно в діапазоні 740...800 °С.

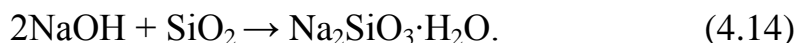
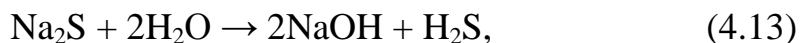
Вуглекислий натрій, що утворився, дає подвійну сіль із вуглекислим кальцієм (як це мало місце в содовій шихті), а потім і відповідні силікати:



При температурі 865 °С сульфат натрію реагує із сульфїдами натрію та кальцію та з кремнеземом з утворенням відповідних силікатів, сірчистого газу та елементарної сірки, що вигорає при високій температурі:



Ці реакції починаються при 500 °С; при 740 °С у шихті утворюється та плавиться евтектика Na_2S — Na_2SO_4 , а вище 850 °С розплавляються сода та сульфат натрію. Тому, починаючи з 740 °С, реакції йдуть енергійно та закінчуються при 1100 °С. Одночасно частина сульфїду натрію взаємодіє з вологою шихти з утворенням NaOH , що активно реагує з SiO_2 з одержанням гідратованого силікату натрію:



Аналогічні реакції відбуваються у шихті також і з сульфатами кальцію та барію. Виняток становить сульфат магнію, що при нагріванні розкладається на MgO та SO_3 і не вимагає добавки відновника.

Для інтенсифікації процесів силікатоутворення застосовують цілий ряд заходів. Швидкість силікатоутворення, як будь-якого хімічного процесу, залежить від природи та хімічної активності компонентів шихти і

їхньої реакційної поверхні; найважливіший вплив на неї робить температура нагрівання шихти.

Швидкість утворення силікатів тим більше, чим вище вміст у шихті лужних і лужноземельних компонентів, причому найбільш реакційноздатні їхні гідроксиди: NaOH, KOH, Ca(OH)₂ та ін. Добавка в шихту прискорювачів варіння скла (хлоридів, фторидів, боратів, солей амонію, сульфідів та ін.) дозволяє одержати хімічно активні нестійкі проміжні сполуки та евтектики, що утворюють рідку фазу, при температурі на 80...100 °C нижче, ніж температура плавлення евтектик карбонатів і сульфатів. Силікатоутворення прискорюється також під впливом вологи, особливо гідратної. Гігроскопічна волога сприяє кращому розподілу в шихті лужних катіонів і полегшує їх контакт із зернами піску; гідратна ж волога структурно зв'язана та грає при реакціях у шихті таку ж роль, як і плавні, сприяючи руйнуванню кремнекисневого каркасу. У шихтах зі значним вмістом Na₂SO₄ вода взаємодіє з Na₂S з утворенням NaOH.

Силікатоутворення прискорюється зі збільшенням дисперсності матеріалів шихти, тобто з ростом їхньої реакційної поверхні.

Головний засіб прискорення силікатоутворення – інтенсифікація теплопередачі від факелу до шихти та підвищення її температури. Випаровування вологи шихти, поліморфні перетворення, термічне розкладання компонентів, плавлення евтектик і силікатів – все це вимагає витрати теплоти. При утворенні силікатів виділяється деяка кількість теплоти, але в цілому перша стадія процесу варіння – силікатоутворення – процес ендотермічний. При зростанні температури на 100...150 °C процес силікатоутворення прискорюється приблизно вдвічі.

Після того як силікатоутворення закінчилося, у первинному силікатному розплаві залишаються зерна піску, який ще не увійшов до складу силікатів, що утворилися. Тому первинний розплав містить, більше лужних, лужноземельних та інших компонентів, ніж готове скло заданого хімічного складу.

Розчинення залишкового піску (склоутворення) протікає повільніше, ніж силікатоутворення, займаючи 60...70 % загального часу варіння промислових стекол.

Цей процес має подвійну природу – хімічну та фізико-хімічну. Залишкові зерна кварцу вступають із навколишнім розплавом у хімічні реакції, утворюючи силікати натрію з поступово зростаючим вмістом SiO₂. Щоб реакції могли пройти до кінця, необхідно щоб продукти реакцій безупинно відводились від поверхні зерен, а поверхневий шар замінювався свіжим реагентом – розплавом. Однак внаслідок високої в'язкості силікатних розплавів цей обмін відбувається повільно, продукти реакції

накопичуються навколо зерен та утворюють плівки, у яких вміст SiO_2 стає настільки високим, що пісок перестає розчинятися.

Головну роль у відводі продуктів реакції грає дифузія, швидкість якої залежить, крім в'язкості дифузійного середовища, від різниці концентрацій речовини, що розчиняється, в об'ємах розплаву, між якими відбувається дифузія. Із зменшенням цієї різниці дифузія, а, отже, і розчинення сповільнюються, що та відбувається при накопиченні в розплаві SiO_2 біля поверхні зерен піску.

Швидкість склоутворення, як хімічного процесу, залежить від тих же факторів, що та швидкість силікатуутворення, а саме: від складу скла та шихти, реакційної поверхні зерен у розплаві та температурних умовах процесу. Разом з тим швидкість склоутворення залежить від фізичних властивостей та особливостей зерен, що розчиняються, від властивостей розчинника – розплаву та від швидкості його обміну на контакті з речовиною, що розчиняється.

Швидкість склоутворення залежить від в'язкості та поверхневого натягу розплаву. Висока в'язкість ускладнює дифузію, а при підвищеному поверхневому натягу розплаву погіршується змочування ним зерен піску, вони флотуються на поверхню розплаву та накопичуються, утворюючи агломерати, які розчиняються дуже повільно.

Введення до складу шихти речовин, що знижують поверхневий натяг, наприклад сульфату натрію або сульфідів лужних і лужноземельних металів, прискорює розчинення кварцових зерен.

Час склоутворення тим менше, чим менше зерна піску. Для монофракційних пісків він обернено пропорційний їхній питомій поверхні. Неоднорідність пісків за зерновим складом, тобто одночасна присутність великих і пилоподібних зерен, збільшує час розчинення піску. Пилоподібні частки розчиняються першими, внаслідок чого в'язкість розплаву швидко зростає та розчинення більших зерен затримується. На швидкість розчинення впливають також форма та чистота зерен кремнезему, а головне – будова SiO_2 – його кристалічний або аморфний стан. Кутасті зерна зі сторонніми включеннями (оксидами заліза, карбонатами та ін.) розчиняються швидше округлих, чистих зерен. Особливо велика різниця у швидкостях розчинення в кристалічного та аморфного різновидів кремнезему: аморфний SiO_2 , взаємодіючи з розчинами лугів, здатний утворювати лужні силікати вже при 180...200 °С.

На швидкість розчинення кварцових зерен сильний вплив має температура розплаву. Склоутворення промислових силікатних стекел прискорюється найбільше в інтервалі температур розплаву 1550...1600 °С. У цьому інтервалі підвищення температури на кожні 10 °С збільшує

швидкість розчинення SiO_2 на 10...15 %, а поза межами цього інтервалу (нижче 1550 °C та вище 1600 °C) – на 5...7 %.

Внаслідок дифузійного характеру склоутворення його швидкість залежить від інтенсивності масообміну на контактні розплави із зернами SiO_2 у такому ж ступені, як і від температури. Склома, що рухається, видаляє з поверхні кварцових зерен захисну кремнеземисту плівку, що дає імпульс до нової активізації їхнього розчинення. Умови інтенсивного масообміну в скломасі можуть створюватися, наприклад, при інтенсивному перемішуванні її газами або при наданні розплаву обертового руху з великою швидкістю.

4.2.3. Освітлення розплаву

По завершенні склоутворення склома перенасичена газами, що знаходяться в розчиненому стані, а також у вигляді бульбашок різних розмірів.

Головне джерело утворення газів – шихта. Шихти промислових силікатних стекел можуть виділяти в середньому до 20 % мас. газів (CO_2 , O_2 , SO_3 , NO_2), а також пари води. Більша частина газів виділяється безпосередньо в пічний простір, однак частина, у вигляді бульбашок різного розміру, залишається в самому розплаві.

Видимі газові бульбашки утворюються в скломасі ще на стадії силікатування в процесі реакцій, що протікають на поверхні контакту зерен піску з первинним розплавом. Бульбашки продовжують утворюватися та на стадії розчинення зерен піску, тому що SiO_2 , який переходить в розплав силікатів, хімічно розкладає залишки солей з виділенням CO_2 і SO_3 .

Нарешті, склома здатна хімічно зв'язувати гази та пари води з полуменевого простору скловарної печі. У результаті в одному об'ємі промислових стекел виявляється до п'яти об'ємів зв'язаних газів – парів води, вуглекислоти, сірчистого газу, кисню та азоту.

Для того, щоб звільнити склому від бульбашок, потрібно створити такі умови, при яких вони могли б піднятися до поверхні розплаву та прорвати її. У цьому та полягає власне процес освітлення скломаси. Завданням освітлення є видалення бульбашок, що залишилися, а також зниження концентрації розчинених газів (дегазація) – імовірної причини вторинного спінювання.

Найбільше швидкість освітлення залежить від розміру бульбашок і в'язкості скломаси. В свою чергу розмір бульбашок залежить від тиску газів всередині і від факторів, що протидіють росту бульбашок –

поверхневого натягу та в'язкості скломаси. Бульбашки не можуть вийти зі скломаси, коли їхні розміри малі, а в'язкість скломаси висока.

На газові бульбашки в рідині діють підйомні сили. Якщо швидкість підйому невелика, то при русі бульбашок їх обмивають тільки ламінарні потоки і величина швидкості за Стоксом дорівнює:

$$V = \frac{2gR^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\eta}, \quad (4.15)$$

де V – швидкість підйому бульбашки, м/с;
 g – прискорення вільного падіння = 9,81 м/с²;
 R – радіус сферичної бульбашки, м;
 ρ_1 – густина розплаву, кг/м³;
 ρ_2 – густина газу, кг/м³;
 η – динамічна в'язкість розплаву, Па·с.

Закон Стокса для традиційних розплавів стекол виконується для умов, що відповідають температурам понад 1250 °С. На рис. 4.1 наведені швидкості підйому бульбашок діаметром 1...10 мм у натрієво-кальцій-силікатному склі за температур 900...1500 °С, розраховані за формулою Стокса.

Слід однак відмітити, що умови, в яких знаходиться розплав в скловарних печах, не відповідають в повній мірі тим стаціонарним умовам, для яких було запропоновано рівняння Стокса. В реальних скловарних печах в розплаві мають місце виробіткові та конвекційні потоки, що залучають до свого руху бульбашки в скломасі і викривлюють прямолінійні траєкторії їх власного руху до поверхні. При цьому найбільший вплив ці потоки мають саме на найменші за розміром бульбашки, які найдовше затримуються в скломасі.

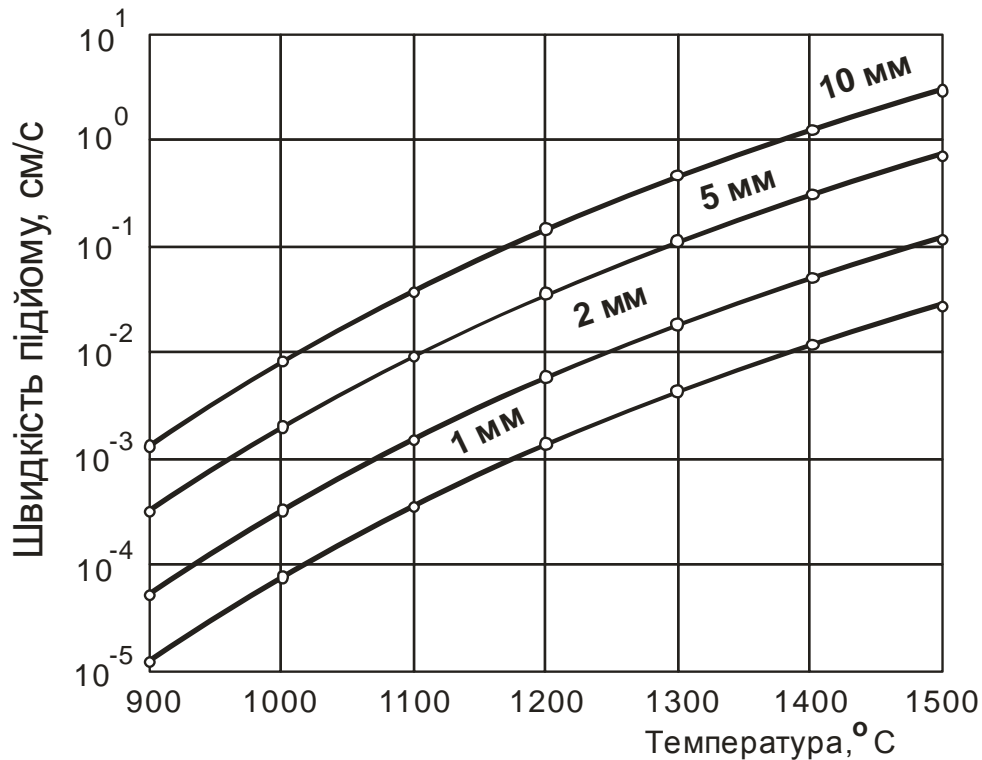


Рис. 4.1 – Швидкість підйому бульбашок різного розміру від температури

Бульбашки малого розміру можуть розчинятися в скломасі під впливом сил поверхневого натягу, величина яких обернено пропорційна радіусу кривизни поверхні, на яку вони діють; тому особливо великі сили діють на найбільш дрібні бульбашки, змушуючи їх стискатися. Бульбашки середнього та великого розмірів при освітленні зростають, тому що в них переходять гази, що перенасичують скломасу, яким легше виділитися у вже наявні бульбашки, ніж утворити в розплаві нові.

Швидкість росту або розчинення бульбашок залежить від швидкості дифузії газів у скломасі, тобто від природи газів (швидше дифундують гази, молекули яких мають менший розмір), а головне – від в'язкості скломаси. Бульбашки ростуть швидше при малій в'язкості та високій температурі розплаву. Швидкість же розчинення бульбашок зростає зі зниженням температури; однак це відбувається до певної температурної межі, нижче якої починає сильно зменшуватися швидкість дифузії, внаслідок чого швидкість розчинення також знижується.

Температура розплаву на стадіях провару шихти та освітлення повинна бути високою для полегшення виходу бульбашок. Освітлення прискорюється при нагріванні скломаси в тонкому шарі зсередини за допомогою електроенергії, а також зверху полум'ям.

Якщо в скломасі залишилися тільки великі бульбашки, її температуру поступово знижують, щоб зупинити реакції, що

супроводжуються виділенням у скломасу газів; за час охолодження великі бульбашки встигають піти з розплавом.

Гази, що перебувають в атмосфері печі, розчиняються в скломасі переважно при середніх температурах (1200...1250 °С), коли активно йдуть реакції їхнього хімічного зв'язування, а швидкість дифузії досить висока. Розчиненню пічних газів сприяє їх високий ($\sim 10^4$ Па) тиск над розплавом. Процес хімічного освітлення можна підсилити фізичними способами: а) зниження в'язкості скла; б) вплив на потоки скла; в) механічне перемішування розплавом бурлінням і вдмухуванням газів; г) механічна вібрація розплавом за допомогою звукових або ультразвукових коливань, д) видалення бульбашок центрифугуванням; е) застосування вакууму або тиску.

Технічно в широкому масштабі застосовують, однак, тільки перші три способи.

Способи зниження в'язкості завжди застосовують при освітленні. Температуру підвищують до рівня, необхідного для того, щоб досягти високого парціального тиску освітлюючих газів (відповідно збільшення бульбашок), і, завдяки зниженню в'язкості, збільшення швидкості підйому бульбашок і швидкого їхнього виділення зі скла, інакше кажучи, з метою прискорення видалення бульбашок зі скла.

Зазначеного ефекту у ванних печах намагаються домогтися температурним режимом і конструктивними заходами з метою забезпечення можливо більш тривалого знаходження даного об'єму розплавом на його поверхні, тобто при можливо більш високій температурі.

Бурління розплавом приводить розплав в активний рух і служить частіше для термічної та хімічної гомогенізації та дегазації розплавом, ніж для видалення бульбашок.

Для видалення бульбашок зі спеціальних технічних стекол з успіхом може бути застосована центрифуга з високою частотою обертання. При цьому бульбашки, що мають густину меншу, ніж скло, рухаються у бік осі обертання та там видаляються зі скла.

Дегазація та освітлення під вакуумом провадяться тільки у випадку спеціальних стекол та у малих плавильних агрегатах. Ріст бульбашок, обумовлений низьким тиском над розплавом, сприяє прискореному підйому бульбашок.

При низькій в'язкості скломаси її освітленню сприяють механічне перемішування, вібрація, ультразвукові коливання, центрифугування. Практичне застосування поки одержало механічне перемішування.

Газові бульбашки, що піднімаються в рідині, перед моментом розриву її поверхні сповільнюють свій рух. Уповільнення відбувається через наявність поверхневого натягу рідини. Бульбашка, що виділяється з

розплаву, лопається якщо піднімальна сила залишкової бульбашки, що перебуває під поверхнею скломаси, більше поверхневого натягу останньої. Відмінність поверхневого натягу та в'язкості в поверхневому шарі скломаси є наслідком таких зовнішніх впливів, як пічна атмосфера та її температура.

Якщо розплав гарячіше навколишнього середовища, тобто відбувається віддача теплоти, то поверхневий шар може виявитися більш холодним і в'язким, перешкоджаючи виділенню бульбашок. Це пояснює, чому досить часто (наприклад, при варінні в горшкових печах) поверхня виявляється більш насичена бульбашками, ніж інша маса розплаву. Внаслідок випаровування летких компонентів (наприклад, у боросилікатних стеклах), на поверхні також може утворитися більш в'язкий шар, що утрудняє виділення бульбашок.

З іншого боку, коли потік теплоти спрямований від полуменевого простору до басейну з розплавом, плівка над бульбашкою прогрівається швидше, ніж інший розплав, і бульбашка легко лопається. Поверхневий натяг можна понизити введенням у пічну атмосферу малих добавок фтору, у результаті чого бульбашки будуть лопатися негайно ж по досягненні поверхні.

Термічний вплив на розплав, підвищення температур варіння не завжди забезпечує повне освітлення. Основним технологічним прийомом, що застосовується для освітлення розплавів є використання хімічних домішок-освітлювачів, що розкладаються при високих температурах та утворюють великі бульбашки, у які виділяються розчинені в скломасі гази. Хімічні освітлювачі повинні мати високий тиск розкладання (тиск насиченої пари) тільки при високих температурах, коли виділення газів із шихти, що плавиться, практично закінчено та в'язкість розплаву досить мала. Це і обумовить високу швидкість підйому бульбашок.

Через те, що скломага перенасичена головним чином вуглекислим газом, освітлювачі повинні виділяти в неї інші гази (наприклад, SO_2 , O_2 , H_2O). Крім того, освітлювачі можуть знижувати поверхневий натяг на границі газ-розплав (Na_2SO_4 , Sb_2O_3 та ін.), або ж знижувати в'язкість скломаси (фториди, сполуки бору). Для прискорення освітлення практикують також барботаж – пропускання через розплав за певним режимом великих бульбашок, що містять пари води, повітря чи кисню.

Хімічне освітлення починається тоді, коли парціальний тиск газів-освітлювачів в розплаві стає більше їх парціального тиску в бульбашках. У цьому випадку бульбашки починають зростати в результаті дифузії в них газової фази. Зростання бульбашок є результатом дифузії в них таких газів, а усадка обумовлена зворотньою дифузією та адсорбцією газів розплавом.

Після закінчення освітлення важливо не допускати підвищення температур вище температур освітлення.

Момент, при якому починається освітлення, повинен наступати після повного розчинення зерен піску. Інакше може сповільнитися розчинення піску.

У звичайних випадках бульбашки після первинного плавлення містять тільки CO_2 , N_2 і H_2O . Для того щоб забезпечити зростання бульбашки, достатньо відносно малих парціальних тисків інших газів. Це пояснює застосування як освітлювачів речовин, які виділяють газ, відмінні від тих, що містяться в бульбашках первинного розплаву. Чим більше різниця парціального тиску газу-освітлювача в розплаві та у бульбашках, тим сильніше ростуть бульбашки та тим дієвіше освітлення. Парціальні тиски залежать від температури, виду освітлювача, його розчинності, складу скла, а так само від концентрації освітлювача в розплаві. Найпоширенішими освітлювачами є сульфат натрію (сульфатне освітлення) і полівалентні оксиди, наприклад оксиди арсену, стибію та інші (кисневе освітлення); потім ідуть галогеніди, особливо фториди та хлориди, що мають при високих температурах більший тиск пари.

У виробництві промислового листового, тарного стекл і скловолокна здебільшого використовується освітлення сульфатами або сульфідами. При варінні безбарвного скла освітлення здійснюється сульфатами, а добавки джерел кисню провадяться лише тоді, коли необхідно хімічне знебарвлення. Найважливішою сировиною для введення сульфатів є солі натрію, кальцію і барію, які в окремих випадках можуть замінюються на сульфати калію, магнію і алюмінію.

Через те, що Na_2SO_4 є самим стабільним сульфатом, всі інші сполуки в присутності іонів Na^+ у розплаві перетворюються в сульфат натрію. Сульфат натрію має низьку температуру плавлення, що дорівнює 844°C , тому застосування його найбільш бажано для поліпшення змочування. Через це він здебільшого та застосовується для освітлення. Часто також сода Na_2CO_3 замінюється сульфатом. Ця заміна можлива до співвідношення 1 : 5, у крайньому випадку 1 : 3,5, тому що інакше може підсилитися руйнування вогнетривких матеріалів і з'явитися небажане забарвлення. Перенасичення розплаву занадто великими добавками Na_2SO_4 призводить до утворення на поверхні скломаси плям, які є розплавом сульфату натрію, що має обмежену розчинність в основному склі. Якщо в скло вноситься більше сульфату, ніж це необхідно для освітлення, то для уникнення цього явища надлишковий сульфат потрібно розкласти за допомогою реакції з вугіллям.

У відповідності з вимогами охорони навколишнього природного середовища щодо впливу SO₂ тепер намагаються обмежити добавку сульфату мінімумом, необхідним для освітлення.

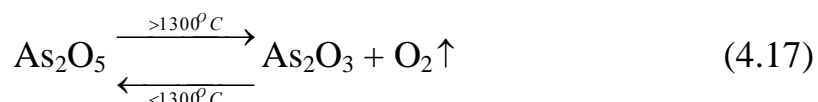
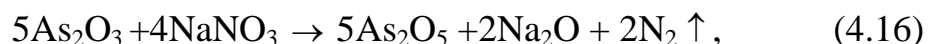
Na₂SO₄ сам по собі дуже стійкий до нагрівання. Тиск розкладання 10⁵ Па досягається лише при температурі 1850 °С. Однак у присутності SiO₂ сульфат реагує вже при низьких температурах за рівнянням, наведеним вище (4.7).

При цьому виділення SO₂ + O₂ відбувається в області температур 1300...1450 °С з максимумом при 1380 °С. Ця область температур приблизно відповідає інтервалу освітлення таких стекол. Плавлення повинне проводитися так, щоб до моменту освітлення були в наявності сульфати, що ще не розклалися. Якщо відновлення було занадто сильним або сульфат занадто рано розклався внаслідок використання високодисперсного піску, то ніякого освітлення не відбувається та скло залишається просякнуте бульбашками.

Розчинність SO₂ зменшується з підвищенням температури та вмісту SiO₂. Тому збільшення температури та вмісту SiO₂, зокрема поблизу зерна кварцу, що розчиняється, приводять до виділення SO₂ + O₂ з розплаву й, завдяки цьому, – до новоутворення або росту існуючих бульбашок. В той же час зниження температур, особливо в окисних умовах, приводить до адсорбції SO₃ і розчинення бульбашок.

При даних температурі та складі скла розчинність SO₃ і, відповідно, сульфатне освітлення обумовлені в першу чергу окисно-відновним станом системи.

Ще одним широко застосовуваним різновидом освітлення є кисневе освітлення, для якого використовують полівалентні оксиди: оксиди арсену, стибію або антимонати, оксид церію та ін. Їх дія тим ефективніша, чим більша кількість вільного кисню виділяється зі сполуки при підйомі температур. Освітлювачами можуть служити насамперед ті полівалентні оксиди, температурна залежність розчинності кисню яких досить сильна, і ті, які виділяють кисень у достатніх кількостях в інтервалі температур, що відповідає освітленню:



При температурі нижче 1300 °С бульбашки O₂ знову поглинаються, продовжуючи відігравати роль освітлювача. Оксид стибію, як освітлювач,

діє цілком аналогічно.

Арсенове освітлення вважається найефективнішим, але через високу леткість і токсичність оксиду арсену застосовується тільки для одержання спеціальних розплавів (зокрема, при виготовленні оптичних стекл).

Кисень, що виділяється при низьких температурах (500...900 °С) у процесі нагрівання шихти із сполуками – джерелами кисню (натрієва та калієва селітра, нітрати лужноземельних елементів, пероксиди, рідше хлорати та перхлорати), зв'язується з полівалентними оксидами (висока розчинність).

Є припущення, що As_2O_5 , який утворюється при окислюванні As_2O_3 , утворює термічно стійкий арсенат натрію при взаємодії із содою відповідно до реакції:



Це сполука знову виділяє кисень тільки при високих температурах.

Той самий склад скла при низьких температурах краще освітлюється Sb_2O_3 , а при високих – за допомогою As_2O_3 .

Для освітлення оптичних стекл, за винятком сульфату, застосовуються ті ж засоби освітлення, що та для інших спеціальних стекл, однак головним є кисневе освітлення з використанням As_2O_3 , Sb_2O_3 , антимонатів, рідше оксидів церію, що застосовуються разом з нітратами – джерелами кисню. Також практикується застосування окислювально-відновних пар, як, наприклад, As_2O_3 та Sb_2O_3 . Поряд з кисневими та сульфатними освітлювачами можна застосовувати та такі сполуки, які при температурах освітлення мають високий тиск насиченої пари або тиск розкладання та можуть знову розчинитися в скломасі при температурах остудження та кондиціонування завдяки збільшенню своєї розчинності при зниженій температурі.

Для поліпшення умов варіння та освітлення використовують також фториди: плавиковий шпат (CaF_2), кремнефтористий натрій (Na_2SiF_6), кріоліт (Na_3AlF_6) і біфторид калію (KHF_2). Завдяки появі додаткової евтектики приблизно при температурі 550...600 °С, фториди краще обволікають зерна кварцу та прискорюють їхнє розчинення й, як наслідок, знижують температуру виділення газів із шихти, що плавиться. Крім того, завдяки фторидам знижуються в'язкість і поверхневий натяг розплаву, внаслідок чого прискорюються підйом і виділення бульбашок з поверхні та відповідно освітлення. Хімічний ефект освітлення визначається тиском насичених парів, що утворюються при розкладанні фторидів.

Через те що важливий позитивний ефект застосування фторидів обумовлений перш за все за рахунок поліпшення умов плавлення

компонентів шихти та полегшення виділення бульбашок (зниження поверхневого натягу), їх часто використовують також у комбінації з кисневими освітлювачами.

Фтор, який міститься у фторидах, вивільняється у вигляді чотирифтористого силіцію (SiF_4), що, у свою чергу, реагує з водою, розчиненою в склі відповідно до реакції:



Тому зі збільшенням фтору у розплаві, вміст води в склі зменшується, а, отже, у розплавах з високим вмістом H_2O фториди сприяють зниженню кількості розчинених газів і внаслідок цього додатково поліпшують освітлення.

4.2.4. Гомогенізація та охолодження розплаву

По закінченні провару шихти скломаса складається з мікроділянок (комірок) різнорідних розплавів. Силікатні розплави, що утворюються навколо різних зерен піску в процесах силікато- і склоутворення, різняться за своїм хімічним складом, тому що співвідношення компонентів, що покривають або оточують зерна, не може бути зовсім однаковим у всіх точках шихти або розплаву; до того ж зерна піску мають різні розміри. Комірки відокремлюються одна від іншої поверхнями поділу, що утворилися під дією сил поверхневого натягу.

Якщо шихта погано перемішана та складена з матеріалів неоднорідного зернового складу, області різнорідних розплавів збільшуються в розмірах і різниці в їхніх хімічних складах стають більш суттєвими. При русі в басейнах скловарних печей різнорідні ділянки розтягуються в шари та тонкі нитки, які при певному розходженні в хімічних складах і показниках заломлення можна побачити в готовому склі у формі так званих звилін. Хімічна неоднорідність у вигляді шарів, які навіть не спостерігаються неозброєним оком, а ще більше – у формі звилін, викликає появу в склі механічних напружень, що збільшують його крихкість і нерідко приводять до розтріскування виробів. Тому при підготовці скломаси до вироблення її необхідно зробити хімічно однорідною (гомогенізувати).

Склад скломаси, як і склад будь-якої рідини, вирівнюється шляхом молекулярної дифузії; однак на відміну від малов'язких рідин за допомогою тільки однієї дифузії скломасу гомогенізувати неможливо.

Для того щоб гомогенізувати скломасу, їй потрібно надати рух; хоча через високу в'язкість скломасі не можна надати вихровий (турбулентний)

рух, при якому перемішування відбувається більш активно та повно. Проте, навіть при властивій скломасі ламінарній течії, прикордонні плівки різнорідних комірок розтягуються в найтонші шари або нитки з розвиненою поверхнею контакту. Поблизу цієї поверхні полегшується взаємна дифузія контактуючих розплавів і зменшуються різниці в їхньому хімічному складі. Таку гомогенізуючу роботу виконують потоки скломаси, які рухаються, а також бульбашки, які піднімаються до поверхні розплаву: вони розтягують прикордонні плівки комірок, не розриваючи їх.

Для одержання однорідної скломаси насамперед необхідна однорідна шихта, ретельно перемішана і зволожена, а по можливості та ущільнена. При завантаженні в піч шихта не повинна розпорошуватися та розшаровуватися; необхідно точно дотримувати її постійне співвідношення по масі зі зворотним боєм скла. Гомогенізацію скломаси полегшують висока температура та мінімальна в'язкість розплаву.

При сучасних інтенсивних методах підготовки скломаси широко застосовують штучні засоби гомогенізації – бурління та механічне перемішування розплаву. Сприяє гомогенізації скломаси і її електричний підігрів.

Останньою стадією підготовки скломаси до вироблення є її охолодження (остудження), яке починають вести наприкінці стадій освітлення та гомогенізації розплаву. Через те, що охолоджена скломаса має занадто велику в'язкість для того, щоб її можна було освітлити або гомогенізувати, то обидві ці стадії повинні завершуватися до початку охолодження. З цією метою охолодження спочатку ведуть повільно до температури скломаси близько 1300 °С, після чого швидкість остудження можна збільшити в будь-яких доступних межах.

На стадії остудження скломаса повинна отримати температурну однорідність у вироблюваному об'ємі. Для цього температуру скломаси знижують безупинно та рівномірно по об'єму без випадкових місцевих перегрівів або переохолодження окремих ділянок розплаву. Механічне перемішування розплаву, що практикується для його хімічної гомогенізації, ефективно сприяє та вирівнюванню температури скломаси.

4.3. Контрольні завдання та запитання

1. Назвіть вимоги, що висуваються до сировинних матеріалів скляної технології.
2. Якими компонентами вводяться у скло склоутворюючі оксиди?
3. Якими компонентами вводяться у скло оксиди-модифікатори?
4. Які компоненти шихти відносяться до категорії окислювачів?
5. Які компоненти шихти відносяться до категорії відновників?
6. У чому полягає суть фізичного і хімічного знебарвлення скла?
7. Які компоненти відносяться до фізичних знебарвлювачів?
8. Які компоненти відносяться до хімічних знебарвлювачів?
9. Які процеси відбуваються при силікатоутворенні в карбонатних шихтах?
10. Які процеси відбуваються при силікатоутворенні в сульфатних шихтах?
11. Які гази можуть міститися в розплавах скла?
12. Які фізичні і хімічні явища лежать в основі процесів освітлення скла?
13. Яким чином відбувається кисневе освітлення?
14. Яким чином відбувається сульфатне освітлення?
15. Що мається на увазі під терміном «гомогенізація» скломаси?

ГЛАВА 5. КОНСТРУКЦІЙНІ ОСОБЛИВОСТІ СУЧАСНИХ СКЛОВАРНИХ ПЕЧЕЙ

5.1. Класифікація скловарних печей та їх конструкційні особливості

5.1.1. Класифікація скловарних печей

Для вироблення виробів зі скла з різними заданими властивостями використовують скловарні печі різних типів, що відрізняються за конструкцією, продуктивністю і режимом роботи.

Скловарні печі – основний агрегат склоробного виробництва. Вони є, насамперед, технологічними установками, але разом з тим і складними тепловими агрегатами з полуменевим, електричним або комбінованим полуменево-електричним обігрівом. В них протікають процеси теплової обробки сировинних матеріалів з метою одержання скломаси та вироблення з неї виробів.

Для варіння скла застосовують скловарні печі періодичної та безперервної дії.

За устроєм робочої камери скловарні печі поділяються на горшкові та ванні.

Горшкові печі – печі періодичної дії. Їх застосовують, як правило, у малотоннажному виробництві для варіння високоякісних оптичних, світлотехнічних, художніх і спеціальних стекол.

Ванні печі бувають безперервної та періодичної дії. Ванні печі безперервної дії мають ряд переваг перед такими ж печами періодичної дії, і, тим більше, горшковими: вони більш економічні, продуктивні та зручні в обслуговуванні.

За способом обігріву скловарні печі поділяють на *полуменеві, електричні та газоелектричні*.

У *полуменевих печах* джерелом теплової енергії служить паливо. Шихта та скломаса в цих печах отримують тепло від спалювання рідкого або газоподібного палива. Коефіцієнт корисної дії полуменевих печей, як правило, не більше 40 %, тому що енергія в них витрачається головним чином на компенсацію втрат тепла через огороження печі в навколишнє середовище та з димовими газами. Димові гази, що відходять із робочої камери, мають температуру 1350...1450 °С. Їх теплота використовується для підігріву повітря, що надходить на горіння, і таким чином, частково повертається в піч.

Ефективність роботи скловарних печей оцінюють *коефіцієнтом корисної дії* (ККД) – відношенням кількості теплоти, витраченої на варіння скла, до загальної витрати теплоти, яка надійшла в піч. У полуменевих

печах теплота палива витрачається на компенсацію втрат в навколишнє середовище через огородження печі. Суттєві втрати тепла припадають на димові гази.

По способу використання тепла димових газів, що відходять, скловарні печі підрозділяють на регенеративні та рекуперативні.

Регенеративні печі отримали більше розповсюдження через їх відносно простий устрій і зручність в експлуатації, на відміну від рекуперативних.

Робота скловарних печей окрім ККД оцінюється продуктивністю, витратою теплоти на варіння скла.

Продуктивність печі характеризують двома показниками: загальною (добовою) і питомою продуктивністю. Загальна продуктивність дорівнює кількості тонн скломаси, що знімається з печі за добу. Питома продуктивність вимірюється відношенням добової продуктивності до площі басейну печі.

5.1.2 Горшкові печі

В малотоннажному серійному виробництві скляних виробів і, особливо, при промисловій апробації інноваційних технологій виготовлення новітніх за хімічним складом стекел, використання ванних печей є абсолютно недоречним. Тому горшкові печі і дотепер зберігають свою актуальність.

У горшкових печах усі стадії варіння відбуваються в об'ємі горшка. Період варіння складає 16...24 год. Після розігріву печі починається процес завантаження шихти. Завантаження роблять малими порціями. Шихта поступово оплавляється, створюючи розплав скломаси. Перемішування скломаси відбувається в результаті виникаючих конвекційних потоків (нерівномірний нагрів горшка по висоті). Для одержання однорідної скломаси звичайно (до кінця періоду провару) використовують механічне перемішування мішалками. Після одержання однорідної скломаси відбувається процес студки скла до температури виробки.

У період варіння й освітлення скломаси паливо спалюють із мінімальним коефіцієнтом надлишку повітря ($\alpha=1,05...1,2$) а при виробці, у зв'язку зі зменшенням витрати газу, коефіцієнт надлишку повітря складає $\alpha=1,6...1,8$. При цьому температура підтримується постійна.

Основним елементом горшкових печей є робоча камера, що за своєю конфігурацією може бути прямокутною, овальною або круглою форми.

Застосування тієї або іншої форми робочої камери визначається продуктивністю, засобом виробки й опалення печі. При великих розмірах

печі, коли необхідно розмістити багато горшків (12...16), частіше усього використовують прямокутну або овальну форму робочої камери.

У промисловості в основному застосовують печі з нижнім полум'ям і відведенням газів. Для варіння оптичних і технічних стекол використовують одно- і двогоршкові печі, для варіння кольорових стекол, кришталю – багатогоршкові печі.

За засобом використання теплоти димових газів застосовують в основному регенеративні печі, іноді рекуперативні одnogоршкові.

У одnogоршкових печах застосовують круглу форму робочої камери, що забезпечує одержання рівномірної температури в таких печах. Робоча камера горшкових печей обмежена подом, склепінням і, так званими, «причілками», у яких розміщують вікна для вставки горшків, завантаження шихти і ручної виробки скла. Для підігріву повітря, що йде на горіння палива, використовують регенератори або рекуператори.

У горшкових печах із нижнім полум'ям пальникові отвори розташовують у поду печі. У поду також розташовані «гарячі колодязі» на випадок витікання скломаси з горшка.

У горшкових печах із верхнім полум'ям застосовують шахтні пальники, по горизонтальних каналах яких подають гаряче повітря з регенератора або рекуператора. У горизонтальному каналі відбувається часткове попереднє спалювання газу.

Як паливо можуть бути використані висококалорійний газ і рідке паливо: висококалорійний газ підводять у робочу камеру поблизу місця виходу підігрітого повітря, рідке паливо подають за допомогою трубки крапельника.

Завантаження горшків шихтою здійснюють спеціальними пристроями або вручну.

Для кладки поду горшкових печей використовують шамотні або бакорові плити, для кладки склепіння і стін – динасові бруси.

Виробку виробів із горшка роблять вручну або методом лиття.

Як приклад, на рис. 5.1. наведена схема одnogоршкової регенеративної печі з нижнім підведенням полум'я.

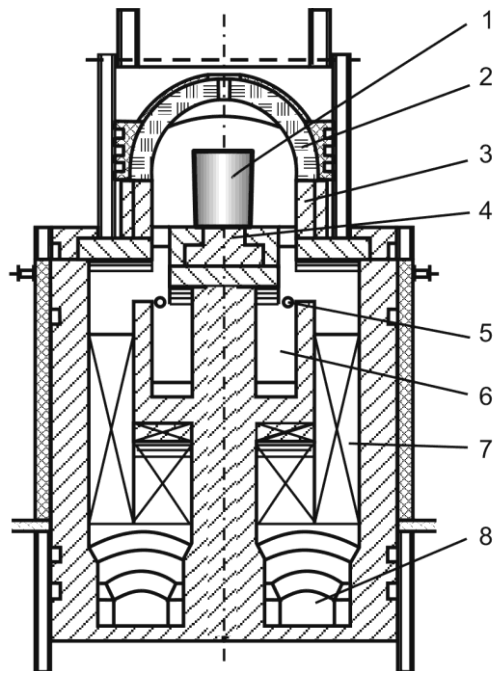


Рис. 5.1. – Схема одногоршкової регенеративної печі з нижнім підведенням полум'я
 1 – горшок; 2 – склепіння печі; 3 – стіни полуменевого простору;
 4 - под печі; 5 - паливна форсунка; 6 - «гарячий колодязь»;
 7 – регенератори; 8 – повітряно-димові канали

5.1.3. Ванні печі безперервної дії

У склоробній промисловості широке розповсюдження набули безперервно діючі ванні печі. Їх застосовують для варіння та вироблення листового, сортового, тарного та іншого масового промислового скла. Ці печі більш економічні, продуктивні та легко піддаються механізації та автоматизації.

У ванних печах газу можуть рухатися в поперечному, поздовжньому, підковоподібному та комбінованому напрямках відносно напрямку руху скломаси.

Під поперечним напрямком руху газів розуміють перпендикулярний потоку скломаси, під поздовжнім – паралельний або такий, що співпадає з ним. У регенеративних печах застосовують поперечний та підковоподібний напрямки руху газів, у рекуперативних, крім того, поздовжній та комбінований.

У середніх і великих ванних печах звичайно застосовують поперечний напрямки руху газів, і пальники розташовують на поздовжніх сторонах печі. Таке розташування пальників дозволяє регулювати розподіл температур, тисків і складу газового середовища по довжині печі.

Зони варіння, освітлення, остидження та виробки розташовуються одна за іншою на різних ділянках по довжині басейну печі. Через те, що звичайно зони варіння, освітлення і гомогенізації конструктивно не розділяються, то та частина печі, де протікають ці процеси, називається варильним басейном. Це опалювальна частина печі. Зона остидження або не опалюється, або має самостійну систему опалення. Зона виробки відокремлюється від іншої частини басейну глухою стіною із протокою або підвісним мостом, заглибленим у скломасу.

Суміш шихти та бою, що безперервно завантажується в одному кінці печі, поступово проходить до іншого кінця печі через зони басейну з різними температурними умовами та перетворюється в однорідну скломасу. У кожній зоні підтримують певний температурний режим.

Підтримці температурного режиму по довжині басейну сприяють встановлювані в скломасі розділювальні пристосування – загороджувальні мости, пороги, протоки. Вони дозволяють змінити характер руху потоків скломаси та відбирати для вироблення більш охолоджену та проварену скломасу. Відбір скломаси з варильної частини печі через протоку забезпечує надходження на вироблення якісної скломаси.

Залежно від розмірів ванни печі бувають малі, середні та великі.

Малі ванні печі. Малі ванні печі використовують при виробництві штучного скла – тарного, сортового, парфумерного та аптекарського посуду – механізованим або ручним способом. У цих печах застосовують переважно підковоподібний напрямок газів.

Ширина басейну печі з підковоподібним напрямком полум'я 3...4 м, довжина до 15 м. Площа варильної частини малих печей коливається в межах 10...50 м². При опаленні таких печей висококалорійним паливом повітря підігрівають у рекуператорах.

У малих регенеративних або рекуперативних ванних печах пальники найчастіше розташовують з торця, а газу рухаються підковоподібно.

У печах з підковоподібним полум'ям довжина факела приблизно дорівнює подвоєній довжині печі, рахуючи до огорожі. Форма та довжина факела полум'я залежать від швидкості газів у впускнику пальника. Нормальна швидкість газів у впускнику пальника повинна бути 10...14 м/с.

Середні ванні печі. Середні ванні печі застосовують для механізованого виробництва скляної тари. У цих печах використовують полуменевий, електричний і газоелектричний обігрів. Найчастіше – це регенеративні проточні печі з поперечним або підковоподібним напрямком полум'я.

Басейн печі розділений на варильну та виробну частини. Протоки звичайно розташовують на рівні дна варильної частини басейну. Глибина варильної частини басейну для безбарвного скла 1,2...1,5 м. Зі зниженням

прозорості та збільшенням в'язкості скломаси глибину басейну зменшують до 0,5...0,6 м. Глибина виробної частини басейну на 300 мм менше, ніж варильної.

Для одержання термічно однорідної скломаси в печах для варіння тарного скла підтримують постійний температурний режим в обох частинах басейну. Поперечний напрямок полум'я дозволяє витримувати заданий температурний режим уздовж печі. Температура по довжині печі поступово зростає від завантажувальної кишені до зони освітлення, а потім знижується до виробної частини печі.

Великі ванні печі. Великі ванні печі застосовують при варінні та механізованій виробці листового та тарного скла. Продуктивність ванних печей, призначених для виробки сортового посуду та склотари 60...120 т/доба; печей для виробництва листового скла 150...450 т/доба і вище (флоат-скло). Для всіх способів вироблення використовують ванні печі великих розмірів із загальним басейном або з розділовими пристроями у вигляді перешкод з електроплавленого вогнетриву, що встановлюють у шарі скломаси. У великих ванних печах без загороджувальних пристроїв по скломасі площа варильної частини басейну складає 120...300 м².

5.1.4. Конструкційні елементи ванних печей

Ванна скловарна піч (рис. 5.2) – складний теплотехнічний агрегат. У кожній печі є верхня та нижня будова. Верхня будова складається з робочої камери і пальників. До нижньої будови відносяться тепловикористовуючі пристрої (регенератори), система перевідних пристроїв і каналів, що зв'язують піч з атмосферним повітрям, а також із пристроями для відводу димових газів.

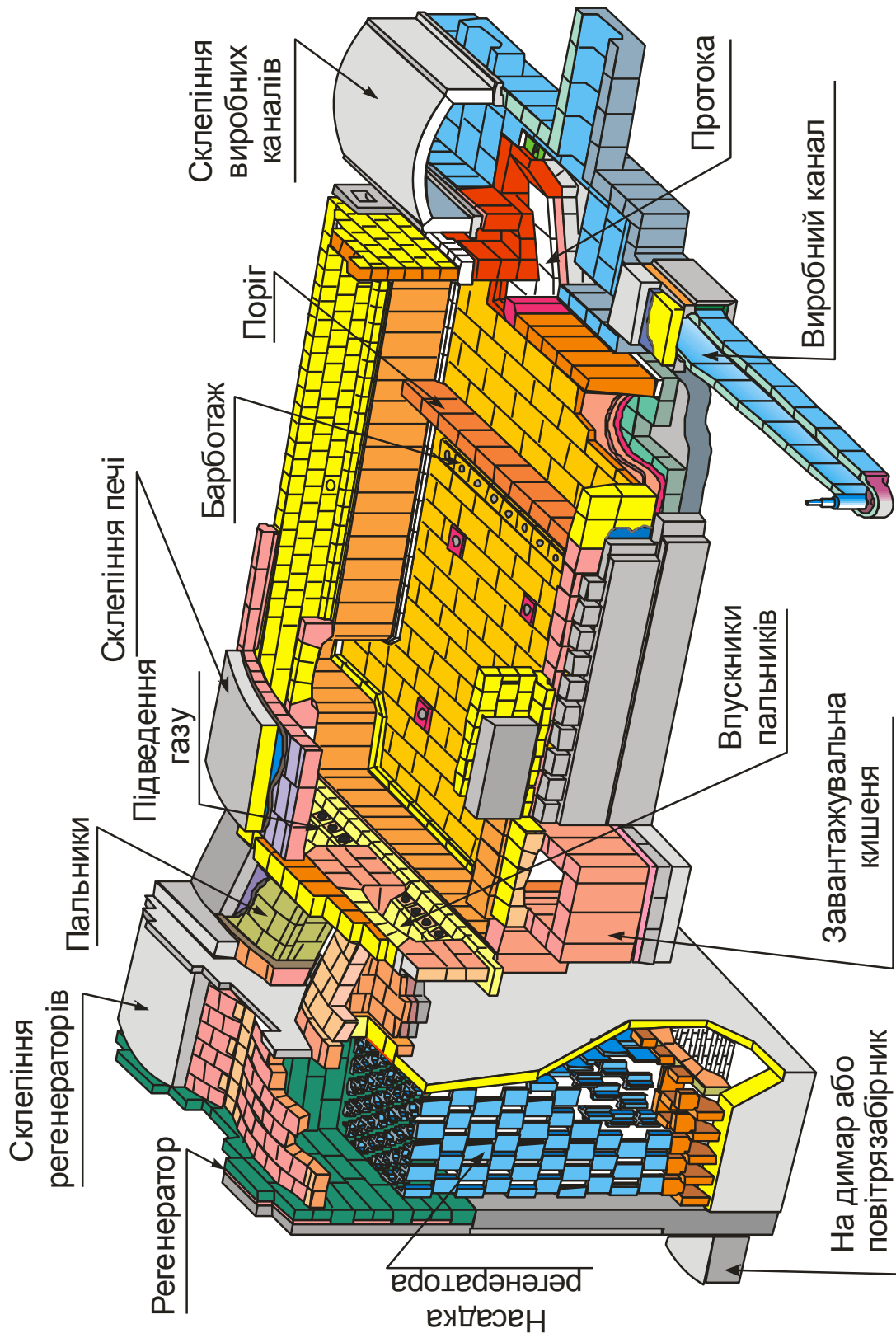


Рис. 5.2 – Ванна піч з підковоподібним розвитком руху полум'я (вигляд в аксонометрії)

Робоча камера. Робоча камера ванної печі складається з басейну, полуменевого простору та склепіння. Басейн ванної печі являє собою ванну, що складається зі стін і дна, наповнену розплавленою скломасою.

Шихта надходить у піч через завантажувальну кишеню, що знаходиться на початку ванни. Вона розташована або на торцевій стінці (печі з поперечним напрямком руху полум'я), або на одній або обох поздовжніх стінках у безпосередній близькості від торця (печі з підковоподібним напрямком полум'я).

Протока і подальший виробний канал знаходяться з боку протилежної торцевої стінки.

У басейні ванної печі безперервної дії розрізняють технологічні зони варіння, освітлення, остидження та виробки, які розташовуються одна за одною на різних ділянках по довжині печі. Виділяють печі із спільним басейном, у якому зони, що відповідають окремим стадіям варіння, не відокремлені одна від одної, і печі з розділеними зонами. Частина басейну, у якій розташовані зони варіння та освітлення, називають варильною або опалювальною, а частина, де знаходяться зони остидження та виробки, – виробною або виробковою.

Басейн, конструктивно не розділений на зони, має прямокутну форму. При переході від варильної частини печі до виробної басейн може поступово звужуватися. Площа басейну визначає продуктивність печі.

Басейн печі розташовується на самостійному фундаменті. Дно басейну печі у варильній і у виробній частинах викладають із багатошамотних брусів. Довга сторона брусів повинна бути паралельна поздовжній осі басейну. Товщина дна – не менше 300 мм. Для продовження терміну служби дно басейну покривають плитками з литого вогнетривкого матеріалу – бакору. При кладці плиток передбачають температурні шви. Стіни басейну викладають із вогнетривких брусів, наприклад шамотних, високоглиноземистих, каолінових, електроплавлених.

Верхні ряди стін варильного басейну в зоні максимальних температур, а іноді та всю стіну викладають із особливо вогнетривких високоякісних матеріалів – електроплавлених вогнетривів (бакору). При кладці стін басейну в остиджувальній та виробній частинах також широко застосовують електроплавлені вогнетриви. Електроплавлені вогнетриви все частіше використовують для кладки та інших елементів ванної печі, таких, як вльоти пальників, стіни полуменевого простору та ін.

Щоб зменшити роз'їдання вогнетриву скломасою у швах, стінові бруси укладають перев'язом та штучно охолоджують із зовнішньої сторони. Для кладки стін і дна басейну в місцях зміни їх конфігурації застосовують фасонні бруси.

Полуменевий простір печі, розташований над басейном, обмежується підвісними стінами та склепінням. Стіни та склепіння полуменевого простору мають самостійні металеві опори (рис. 5.3 – 5.6). Підвісна конструкція склепіння та стін полуменевого простору печі дозволяє ремонтувати їх незалежно одне від одного та у різний час. Між підвісними стінами та басейном іноді залишають щілину шириною 80...120 мм для спостереження за піччю і для її обслуговування. Під час експлуатації печі для зменшення тепловтрат цю щілину закладають високоглиноземистою або динасовою цеглою, покладеною на ребро або плиском (заклинок).

У підвісних стінах полуменевого простору передбачають отвори для подачі палива та повітря та відводу газів (вльоти пальників), вікна для установки приладів контролю. У виробній частині печі стіни газового простору не підвішують, тому що матеріал стін роз'їдається незначно.

Підвісні стіни варильної зони викладаються звичайно із прямокутних динасових блоків. Товщина стін від 500 до 600 мм.

Загальне механічне навантаження, створюване силою ваги стін, має тільки вертикальну складову. Вона передається на вертикальні колони обв'язки печі через чавунні плити-лафети, закріплені на цих колонах. Для запобігання безпосередній дії полум'я на лафети нижній ряд стінових блоків виконаний з фасонного бруса зі спеціальним виступом – зубом.

Склепіння печі – аркове. Центральний кут дуги такого склепіння звичайно приймається приблизно рівним 60° . Радіус цього склепіння дорівнює ширині прольоту. Стріла підйому склепіння в цьому випадку дорівнює $1/7,5$ довжини прольоту (ширини печі). Стійкість склепіння залежить від величини його стріли підйому. У ванних печах з поперечним напрямком полум'я стріла підйому склепіння становить $1/8...1/9$, у печах з підковоподібним напрямком полум'я – $1/7...1/8$ довжини прольоту.

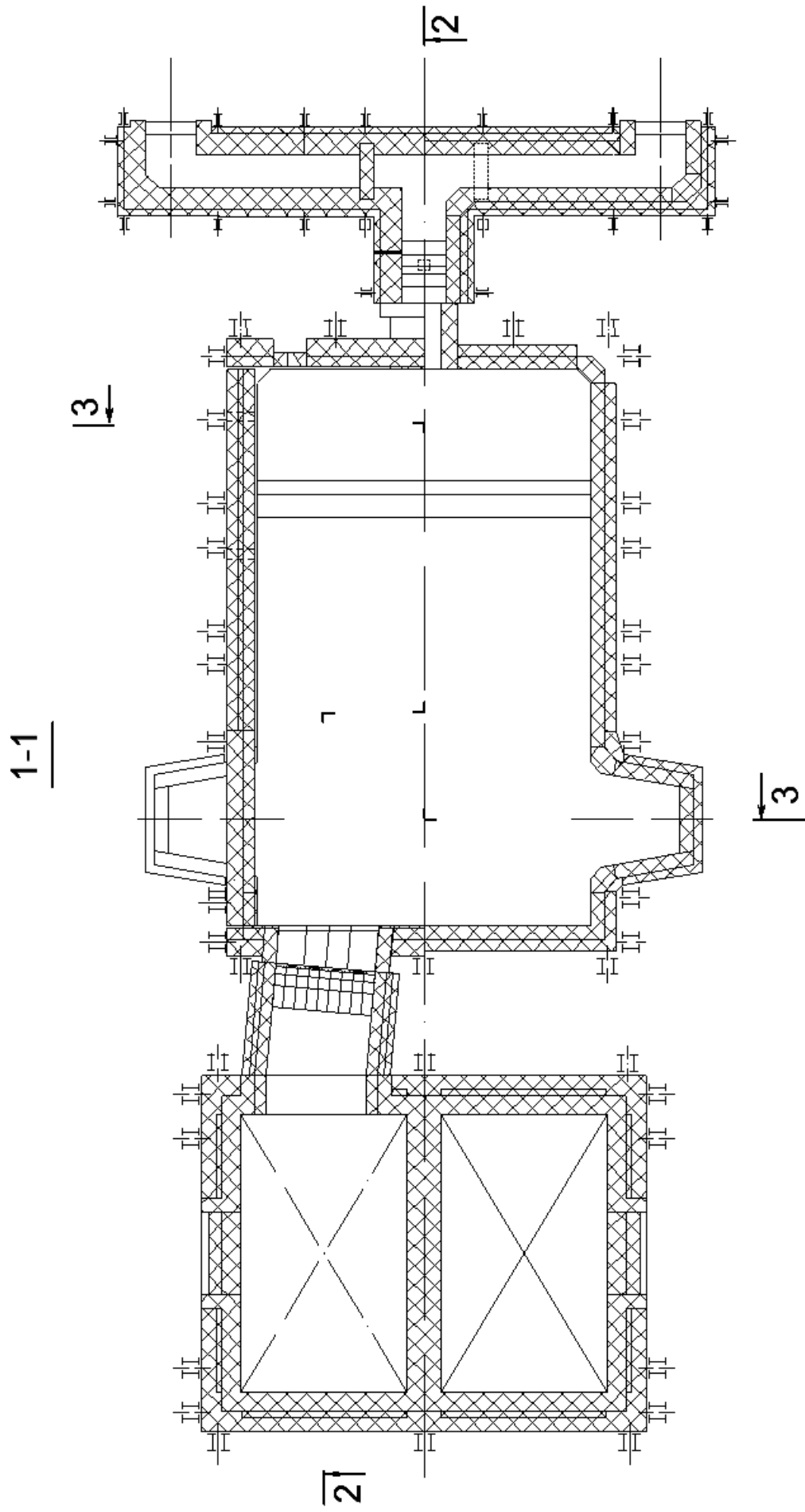


Рис. 5.3 – Схематичне креслення плану ванної скловарної печі з підковоподібним розвитком

2-2

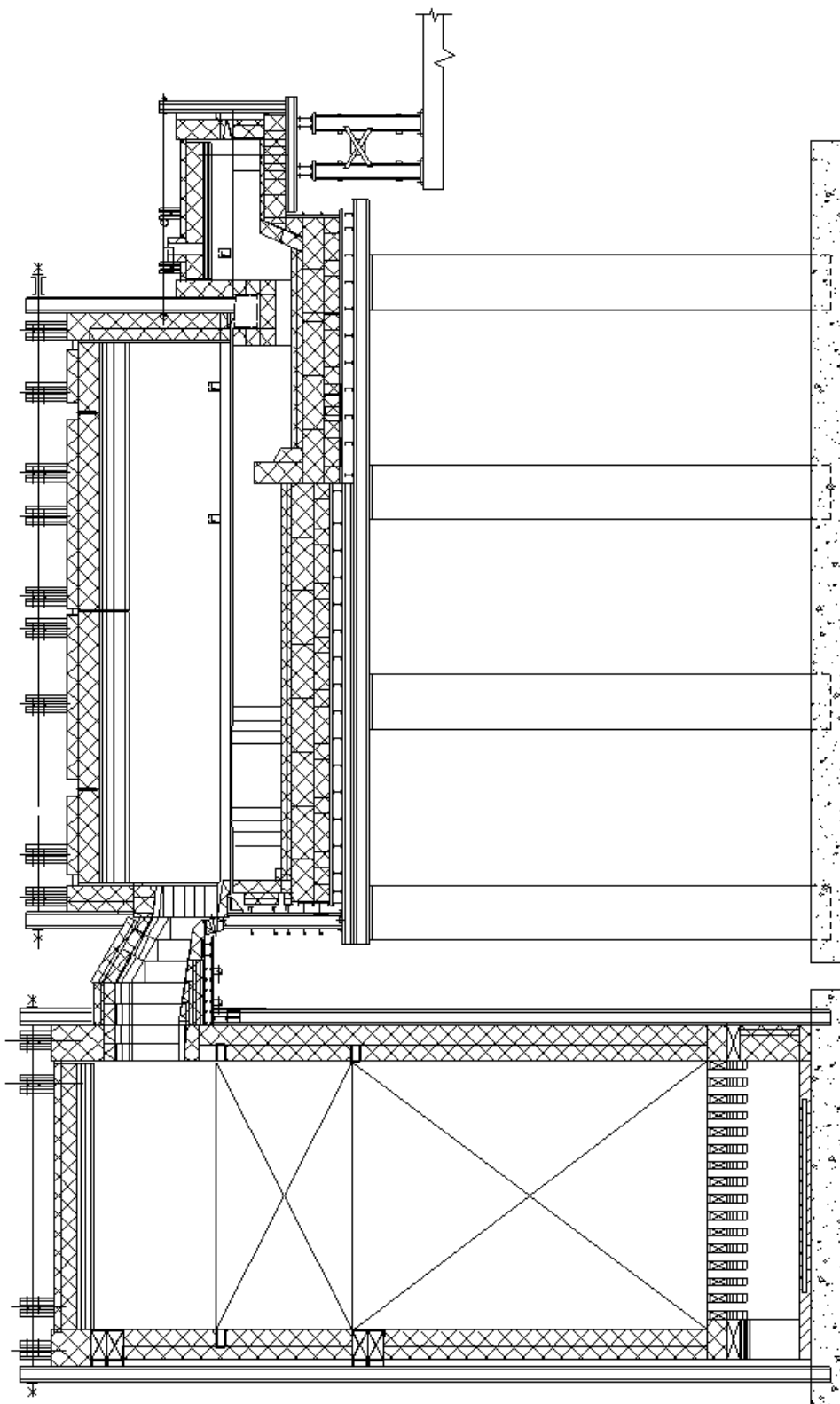


Рис. 5.4 – Схематичне креслення повздовжнього розрізу ванної скловарної печі з підковоподібним розвитком полум'я

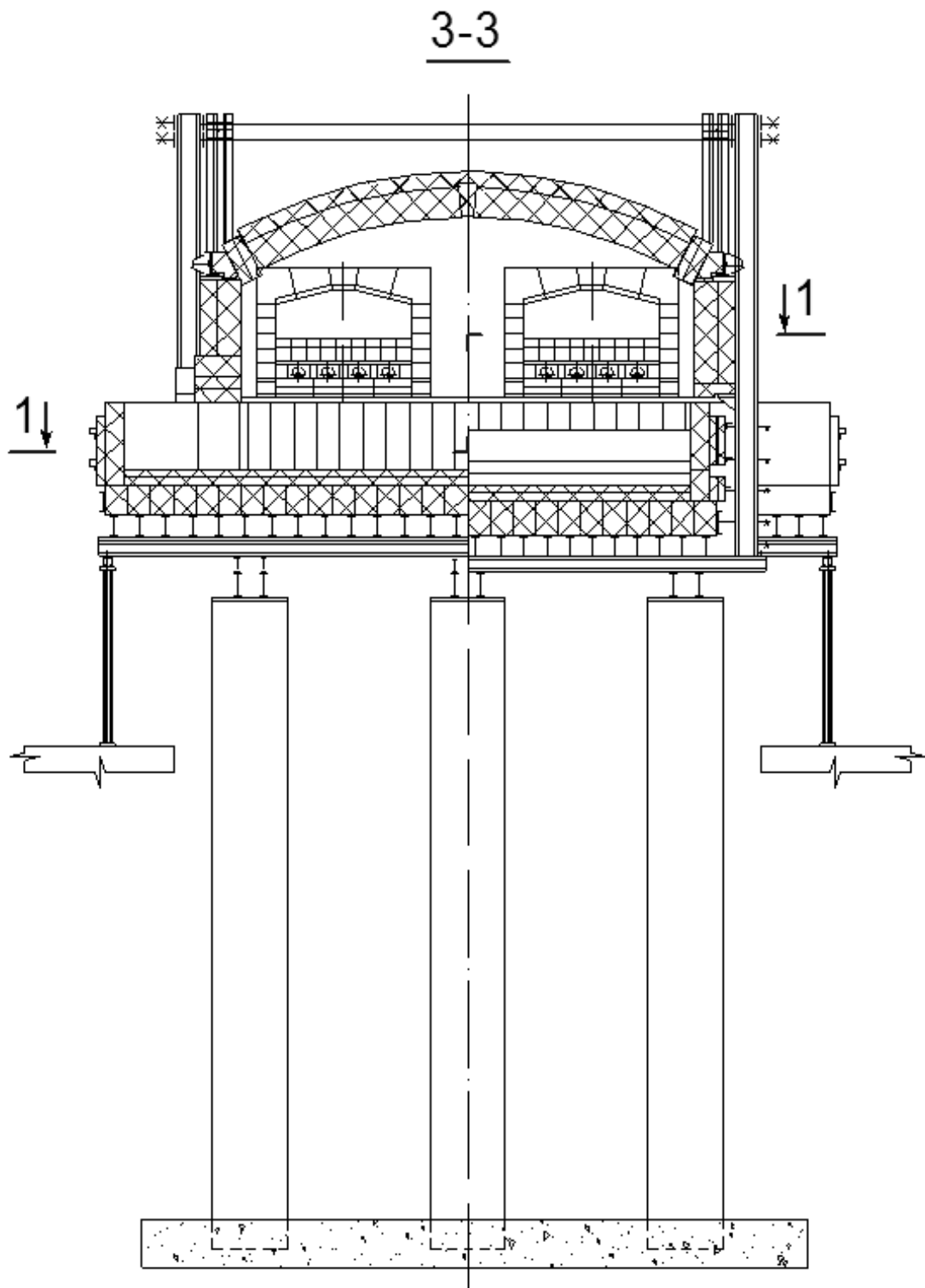


Рис. 5.5 – Схематичне креслення поперечного розрізу ванної скловарної печі з підковоподібним розвитком полум'я

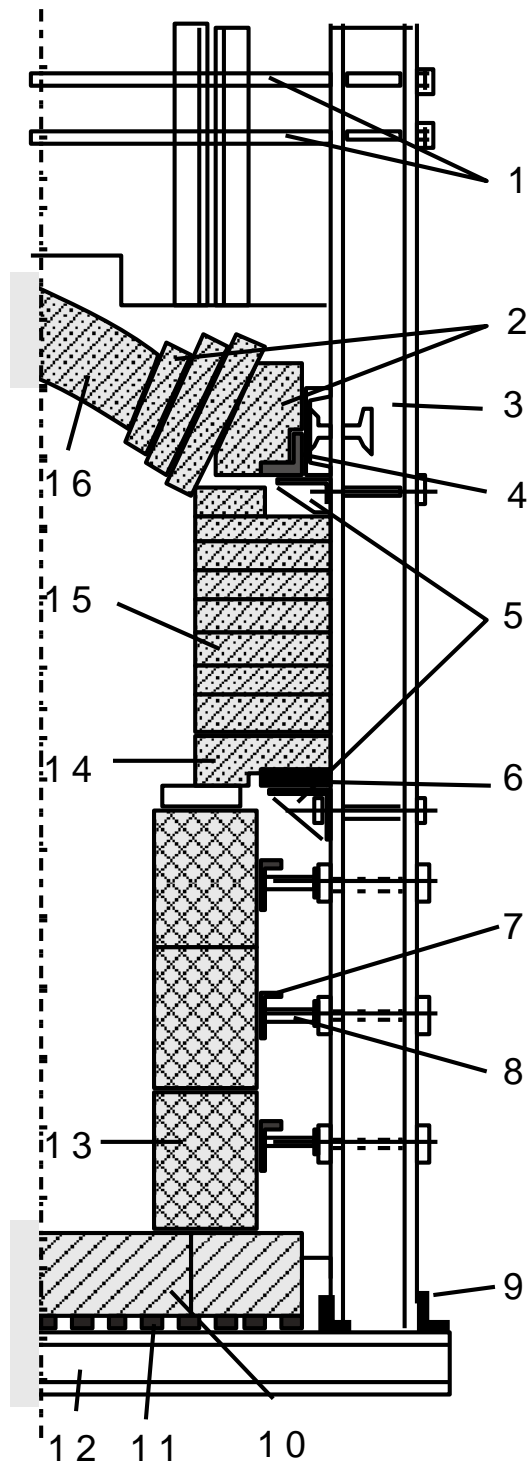


Рис. 5.6 – Вузол підвіски склепіння і стін полуменевого простору:

1 – обв'язка, 2 – п'ята склепіння та захист п'ят, 3 – колона (двотаврові балки), 4 – опора під п'яту, 5 – кронштейни, 6 – опорна плита (лафет), 7 – кутки, 8 – болти, 9 – жорстке кріплення стояків, 10 – донні бруси, 11 – смуги під дном басейну, 12 – піддонні балки, 13 – стінові бруси, 14 – зуб, 15 – стіна полуменевого простору, 16 – склепіння печі.

У вузлах кріплення аркового склепіння діє сила, що складається із двох складових: вертикальної та горизонтальної. Горизонтальне розпірне

зусилля буде тим більше, чим менше стріла підйому. Зусилля, створюване склепінням, передається на спеціальний фасонний виріб з динасу, який називають *п'ятою склепіння*. Для розосередження зусилля, що передається на п'яту та тепловий захист металевих конструкцій, що знаходяться за п'ятою, між склепінням і п'ятою можуть встановлюватися прямокутні динасові плити із площею, що прогресивно збільшується. П'ята склепіння лежить на всю довжину на кутку та швелері, які у свою чергу мають місцеві опори на кронштейнах опор.

Сила ваги басейну ванної печі (вогнетриви стін і дна, а також скломаси) сприймається двома рядами донних балок – сталевих двотаврів. Між нижньою поверхнею дна ванни та верхнім рядом двотаврів розташоване з певним кроком штабове залізо. Поздовжні балки укладають на цегельні колони.

Вертикальні складові зусиль, які створюються підвісними стінами та склепінням полуменевого простору, а також горизонтальні складові розпірних зусиль, які створюються склепінням, сприймаються вертикальними колонами обв'язки печі. Ці колони виконані з попарно з'єднаних один з одним швелерів. Вони жорстко з'єднані з певним зазором між ними за допомогою приварених планок. Ці колони, як правило, жорстко закріплені знизу шляхом приварювання до донних балок. Зверху для компенсації згинального моменту, що створюється розпірними зусиллями, вони попарно (для протилежних колон) стягуються зв'язками круглого перетину.

Довжина зв'язків регульована. Це необхідно для усунення напружень, що виникають при тепловому розширенні вогнетривкої кладки при виведенні печі на робочий режим.

Вертикальні колони обв'язки печі слугують також для фіксації вогнетривких блоків басейну печі. За рахунок гідростатичного тиску скломаси вони могли б зсуватися назовні. Для кожного ярусу блоків цьому перешкоджає кутове залізо, що підпирається регульовальними болтами, пропущеними через зазори швелерів вертикальних колон.

Головне склепіння ванної печі викладають із рівної та клинної динасової цегли. На великих ванних печах склепіння викладають секціями по 3...6 м, відділеними одна від одної температурними швами шириною 50...70 мм, які з'єднуються при нагріванні динасу внаслідок його розширення.

Товщина частини склепіння печі, що обігривається, при довжині прольоту до 6 м становить 300 мм, та 360...460 мм при ширині басейну від 6 до 10 м. Склепіння остиджувальної та виробної частини печі виконують

товщиною 300 мм. Усталеність склепіння залежить від величини його стріли підйому. У ванних печах з поперечним напрямком полум'я стріла підйому склепіння становить $1/8...1/9$, у печах з підковоподібним напрямком полум'я – від $1/7$ до $1/8$ довжини прольоту.

Ванні печі з установкою для бурління скломаси. При варінні скла для штучних виробів у ванних печах успішно використовують штучне бурління (барботаж). Бурління скломаси газами у ванних печах тарного скла сприяє прогріванню глибинних шарів скломаси та поліпшує теплообмін. Крім того, бурління скломаси інтенсифікує процес освітлення, підвищує хімічну та термічну однорідність скломаси, а також якість виробів, які виробляються.

Для бурління скломаси застосовують стиснене повітря, очищене від масел та пилу. Повітря в скломасу подають через сопла, розміщені вертикально у два або три ряди поперек дна басейну печі в шаховому порядку. Для бурління скломаси застосовують корундові сопла в чохлах з жаротривкої склостійкої сталі, що проходять через кладку дна печі та виступають у скломасу на відстань 50...80 мм.

Найбільш сприятливим є вдування газів між зонами варіння та освітлення, що сприяє утворенню бар'єра між зоною шихти та зоною кондиційної скломаси. Відстань між соплами знаходиться в межах 600...1000 мм, а відстань від крайніх сопел до стін становить 400 мм.

Дно печі в місці установки сопел захищають склотривкими вогнетривами, тому що вертикальні потоки, які створюються бурлінням, підсилюють його руйнування.

Розділові пристрої печі по скломасі та полуменевому простору. Для виділення у ванних печах зон із заданими технологічними режимами використовують загороджувальні човни, пороги, протоки, екрани. Листове скло варять у печах, як з вузькими перешийками, так і з загороджувальними пристроями по скломасі. На безперервно діючих печах встановлюють склостійкі перешкоди з електроплавленого вогнетриву.

За умовами експлуатації перешкоди розділяються на неохолоджувані та охолоджувані. Охолоджуються перешкоди примусовою подачею повітря в порожнину перешкоди або за допомогою трубчастих водяних холодильників.

В ванних печах, в яких остуджувальна і виробна частина по газовому простору кардинально не відокремлена від такої варильної частини, а тільки підвісним екраном, доцільно подавати повітря в остуджувальну частину. Це дозволяє позбутися потрапляння у виробний канал парів сульфату та силікатів з димовими газами з варильного басейну.

Загороджувальні екрани послабляють вплив короточасних коливань температурного режиму у варильній частині печі на температурний режим у зоні остигання.

У процесі експлуатації всі типи загороджувальних пристроїв так чи інакше руйнуються потоками скломаси, тому велике значення має спосіб їхнього охолодження. Іноді як розділювальні пристрої застосовують трубчасті холодильники із проточною водою, занурені в скломасу.

У деяких випадках по полуменевому простору варильна частина відділяється від виробкової екраном, виконаним у вигляді зниженої арки або зниженого склепіння. Екран розташовують на висоті 30...80 мм над поверхнею скломаси. Такий поділ полуменевого простору забезпечує створення різних режимів температури та тиску газового середовища в кожній зоні ванної печі.

При розігріві печі динасові склепіння та стіни розширюються та відбувається усадка кладки басейну, тому передбачають можливість гнучкого регулювання обв'язки печі. Дно басейну обв'язують таким чином, щоб його затягування можна було регулювати, не змінюючи положення колон. Пальники ванних печей обв'язують куточками або балками, встановленими вертикально.

Горловина пальника підвішується на конструкції, що має опори на стійках пальника та колонах робочої камери печі. Обв'язка виробної частини печі подібна до обв'язки самої печі.

Кладка скловарних печей через колони спирається на фундамент. Фундаменти виконують з бетону, залізобетону. Товщина фундаменту звичайно становить для основ під стіни регенераторів не менш 0,4 м, а для колон під ванними печами – 0,6 м. Припустима температура прогріву поверхні фундаменту печі не повинна перевищувати 300 °С.

Для додання жорсткості конструкції між опорними стовпами у поздовжньому та поперечному напрямках закладають сталеві двотаврові балки.

Пальники. Пальники скловарних печей є пристроями для прийняття та змішування палива та повітря та подачі суміші в полуменевий простір, а також для організації факела та відводу димових газів.

Для забезпечення максимальної передачі тепла дзеркалу скломаси та створення необхідного складу газового середовища факел повинен мати певну довжину, світність, настільність і жорсткість.

Від конструкції пальника та виду палива яке використовується залежать ступінь згоряння палива та температура в робочій камері печі. У ванних скловарних печах для спалювання палива переважно

використовують шахтні факельні пальники. Ці пальники являють собою комбінацію двох каналів (порожнин) – вертикального та горизонтального. Вертикальний канал плавно (що краще, але конструктивно складніше) або під прямим кутом переходить у горизонтальний канал. Цей останній сполучається з полуменевим простором печі – так званім *впускником пальника*. Перетин горизонтальної ділянки в міру наближення до полуменевого простору прогресивно звужується. Склепіння пальника виконується похилим, щоб направити факел на поверхню дзеркала скломаси під кутом 20...30 ° для поліпшення теплообміну.

Підігріте у регенераторах повітря перед впускником пальника в заключній частині горизонтального каналу, у так званій камері змішування, змішується з природним газом або розпиленім рідким паливом. Паливо підводиться у камеру змішування металевими трубками або форсунками, які розташовують поблизу вихідного отвору (впускнику) пальника. Швидкість повітря у вертикальних каналах у ванних печах з поперечним напрямком полум'я 2,5...3,5 і 5...7 м/с у печах з підковоподібним напрямком полум'я.

Площа перетину впускників пальників ванних печей розраховують виходячи зі швидкості вильоту газоповітряної суміші (при відповідній температурі підігріву повітря), що визначає довжину факела. Ця швидкість звичайно дорівнює 15...16 м/с.

Довжина факела полум'я повинна бути такою, щоб горіння повністю закінчувалося біля протилежної стінки полуменевого простору. При малій довжині факела буде недовикористане потенційне тепло палива. При надлишковій довжині факела буде відбуватися підвищене зношування огорожі полуменевого простору.

За практичними даними у ванних печах з поперечним напрямком руху полум'я сумарна площа перетину впускників пальників становить 3,5...5 %, а у ванних печах з підковоподібним полум'ям – 1,5...2,5 % від площі дзеркала варильної частини басейну, відповідно.

Сумарну ширину впускників пальників приймають за 50...80 % від довжини стінки, уздовж якої вони розташовані.

При розташуванні пальників по довжині басейну (печі з поперечним розвитком руху полум'я) площі перетинів впускників не однакові, тому що через пальники, розташовані над шихтою (зона варіння), подається значно більше палива та повітря, ніж через пальники, розташовані в зоні освітлення скломаси, незважаючи на те, що температура в зоні освітлення вища.

При поперечному напрямку полум'я перші впускники пальників розташовують на достатній відстані від торцевої стіни, щоб уникнути її прогорання

У малих ванних печах ширина впускників 0,7...0,9 м, а в середніх і великих сягає 2 м. Підйом склепіння пальника становить 1/8 ширини впускника. У малих печах висота впускників пальників становить 0,4 м та зі збільшенням розмірів печей досягає 0,7...0,9 м.

Факельні пальники мають ряд переваг: можливість створення факелів з необхідними розмірами та властивостями, надійність роботи, широкі межі регулювання. Горіння відбувається з коефіцієнтом надлишку повітря $\alpha = 1,05...1,3$.

Умови факельного спалювання природного газу досить складні, тому що малий об'єм холодного природного газу необхідно змішати з більшим об'ємом повітря, нагрітого до 1000...1250 °С. При поганому змішуванні спостерігаються багаточаровість факела та наявність у димових газах, що відходять, незгорілих складників навіть при значному коефіцієнті надлишку повітря.

Для одержання світлого факела при спалюванні висококалорійного газу варто використовувати факельні пальники, у які газ подається з невеликою швидкістю. Поступово згоряючи, він розкладається з виділенням значної кількості сажі.

Існує кілька способів введення палива в камеру змішування шахтного пальника: бічний двобічний та однобічний; знизу в щабель пальника; зверху через склепіння; з боку торцевої стінки пальника та ін.

Для ванних печей з поперечним напрямком полум'я часто використовують шахтні пальники з бічним двостороннім уведенням палива. Факел полум'я, що утвориться при такій подачі горючого газу, має достатню довжину та необхідну температуру, що забезпечує максимальну тепловіддачу дзеркалу скломаси.

При необхідності одержання довгого світлого факела в регенеративних печах з поперечним і підковоподібним напрямком полум'я, а також у рекуперативних, паливо вводять знизу в щабель вистілки пальника. Щабель сповільнює змішування газу та повітря, і в цих умовах метан (основна складова природного газу) встигає розкластися з виділенням сажі, що домішується до газу. У результаті такого горіння утворюється довгий світлий факел, який рухається по поверхні скломаси та має рівномірну температуру по довжині.

При спалюванні природного газу для гарного змішування його з повітрям і одержання світлого факела вихідний переріз газового сопла становить 30...70 мм.

Форма факела залежить від конструкції пальника. Можливі три основних напрямки факела стосовно поверхні скломаси печі: різкий нахил до дзеркала під кутом 30...45 °, горизонтально, слабкий нахил під кутом 10...20 °. При різкому нахилі факела значна частина поверхні скломаси залишається не покритою полум'ям, тобто обігрівается нерівномірно. У зв'язку із цим різко нахиляти факел не рекомендується. При розташуванні факела паралельно дзеркалу печі полум'я не стикається зі скломасою. Воно рухається по всій ширині печі спокійно, без істотних температурних перепадів. Однак при горизонтальному напрямку факела не досягається повного використання випромінювання полум'я. Найбільш доцільно вводити факел з нахилом 10...20° до дзеркала скломаси печі. Факел повинен забезпечувати необхідну теплопередачу та мати певну довжину та настільність. Короткий і гострий факел розвиває високу температуру, але його теплопередача обмежена невеликою ділянкою. Довгий і м'який факел покриває більшу поверхню печі. У широких ванних печах варто домагатися більш м'якого настільного факела. Необхідні настільність і довжина факела забезпечуються при малому надлишку повітря.

Для кладки каналів, склепінь і вльотів шахтних пальників використовують високовогнетривкі матеріали – динасові та електроплавлені (бакор). Кладку пальників покривають двошаровою тепловою ізоляцією.

5.1.5. Електрична варка скла

Електричні печі поділяють на дугової, високочастотні та печі опору.

У *дугових печах* нагрівання відбувається від дугового розряду між скломасою і електродом (прямої дії) або між електродами (непрямої дії). Дугові печі мають обмежене застосування через те, що при використанні графітових або вугільних електродів відбувається забруднення та фарбування скломаси продуктами їхнього розкладання.

Високочастотні печі — печі одnogоршкові періодичного дії. Розрізняють:

а) печі прямого нагрівання – нагрівання шихти та скла відбувається за рахунок діелектричних втрат;

б) печі непрямого нагрівання – нагрівання шихти та скла відбувається вихровими струмами, що виникають поза скломасою.

Високочастотні печі застосовують для виробництва оптичних, тугоплавких і технічних стекол. Потужність високочастотних установок становить 100...200 кВт.

Печі опору підрозділяються на печі прямої дії та печі непрямої дії. Печі непрямої дії застосовують при виробленні скляного волокна, кварцового скла, склоцементу. Для нагрівачів використовують платинові сплави, вольфрам і графіт.

У печах прямої дії теплота виділяється безпосередньо в скломасі. Електричні скловарні печі промислового призначення є, саме, печами прямої дії. Коли йдеться про електричне варіння скла, мається на увазі саме цей випадок.

Електричне варіння – перспективний спосіб варіння різних видів скла. В цьому випадку теплота, необхідна для протікання фізико-хімічних процесів, виділяється в самій скломасі, тобто силікатний розплав відіграє роль активного опору. Відомо, що при високих температурах у силікатних розплавах з'являється іонна провідність (провідність другого роду). Живлення електрпечей здійснюється змінним струмом промислової частоти (при постійному струмі буде відбуватися електроліз розплаву). Іноді використовують і струми підвищеної частоти.

Перспективність електричних скловарних печей у порівнянні з полумєневими полягає в більш високій їхній економічності та ефективності:

- ККД електричних печей досягає 60% і більше. Це обумовлюється тим, що відсутні втрати теплоти з продуктами горіння, значно скорочуються втрати теплоти через кладку в навколишній простір, тому що тепло виділяється усередині самої скломаси.
- Внутрішнє об'ємне виділення теплоти в скломасі призводить до того, що вогнетривка кладка працює в менш напружених умовах. Це дозволяє значно підвищувати температуру варіння (не підвищуючи температуру огорожень) і тим самим одержувати скло більш високої якості. В електричних печах вище питоме знімання скломаси.
- Істотно легше здійснюється автоматизація.
- Зменшуються капіталовкладення на будівництво, тому що їхня конструкція простіше.
- Значно поліпшуються екологічні аспекти скловаріння. Не існує виносу шихти полумєневими газами. Випаровування деяких компонентів, у тому числі токсичних, можна звести до мінімуму. Наприклад, перехід на електроварку свинцевого оптичного скла знижує втрати свинцевого сурику до 0,5...1,0 %.

У печах з електричним обігрівом всі стадії варіння скла здійснюються за рахунок теплоти, що виділяється в скломасі при проходженні в ній електричного струму.

Теплообмін у ванних печах із чисто електричним обігрівом значно відрізняється від теплообміну в полумєневих печах, тому що в них відсутні високонагріте газове середовище та кладка, а джерело теплоти перебуває усередині самої скломаси.

Технологічними особливостями варіння скла в електричних печах є виділення теплоти в скломасі, що обумовлює необхідний розподіл температури по глибині печі, при цьому максимальна температура перебуває на рівні електродів.

Наявність потужних вертикальних конвекційних потоків обумовлює питоє знімання скломаси майже вдвічі більше, ніж у полумєневих печах.

В основі класифікації електричних скловарних печей лежить напрямок виробничого потоку скломаси. Відповідно до цього печі можуть бути горизонтальними (вироблюваний потік і процес варіння спрямовані горизонтально) і вертикальними (вироблюваний потік і процес варіння спрямовані вертикально).

Конструкція ванн електропечей з горизонтальним потоком не відрізняється принципово від відомих печей з полумєневим обігрівом. Печі з горизонтальним способом варіння по довжині, як правило, розділені на дві-три зони (варіння, освітлення та студки), що сполучаються за допомогою протоки. Єдина відмінність – істотно занижене склепіння (може бути плоским), тому що не існує «полумєневого простору». При цьому варильна частина (або її початкова ділянка) може взагалі не мати склепіння. Тоді шихта повністю покриває рівень скломаси, забезпечуючи тим самим гарну термічну ізоляцію. Перші електропечі були печами з горизонтальним варінням.

Значно пізніше був запропонований вертикальний спосіб варіння скла, коли вироблюваний потік скломаси у варильному басейні спрямований від шару шихти вертикально вниз. Піч складається як мінімум із двох басейнів у вигляді сполучених посудин. У міру вироблення скла з виробкового басейну кондиційна скломаса мимовільно перетікає в нього з варильного басейну. Обидва басейни в плані мають переріз, близький до квадрата. Варіння скла може здійснюватися під щільним шаром шихти, що закриває всю поверхню ванни (електропечі з холодною верхньою частиною варильного басейну) або під нещільним шаром шихти (електропечі з гарячою верхньою частиною).

В електропечах з холодною верхньою частиною плавлення шару шихти відбувається тільки знизу, тому що над шихтою підтримується низька температура (не вище 300 °С). Це дозволяє варити стекла із шихт,

що містять леткі компоненти (B_2O_3 , PbO , та ін.). У процесі варіння зазначені компоненти конденсуються в шарі відносно холодної шихти та майже повністю затримуються в ній.

Через те, що в електропечах глибинного типу виробковий потік спрямований вертикально долілиць, а розподіл температури по глибині ванни варильного басейну має екстремальний характер, процес освітлення скломаси в них має відмінні риси. Відмінність полягає в тому, що при русі потоку скломаси з-під шару шихти скломаса в ньому нагрівається. Газові міхури, що захоплюються спочатку, поступово ростуть, їхня швидкість підйому збільшується та з деякого рівня вони перестають рухатися зі скломасою вниз. Одночасно внаслідок нагрівання в скломасі виникають нові міхури.

При досягненні потоком скломаси рівня максимальних температур більшість газових міхурів набуває піднімальну швидкість, що перевищує по абсолютній величині вертикальну складову швидкості потоку скломаси. Відбувається позбавлення чистої скломаси від газових включень. Деяка кількість дрібних міхурів все-таки може захоплюватися потоком долілиць, але завдяки збільшенню розчинності газів при охолодженні скломаси та підвищенню тиску в ній ці пухирці поступово зникають. У виробковому каналі скломаса вже не містить міхурів.

Конструкція електричної печі та електричне поле, що створюється в скломасі, залежать від виду електричного струму, способу установки електродів і хімічного складу скла. При варінні лужних складів стекол у різних конструкціях таких печей напруга електроживлення коливається в межах від 60 до 130 В. При варінні малолужних, безлужних і алюмоборосилікатних стекол електрична напруга залежить від габаритних розмірів печей і перебуває в межах від 200 до 400 В.

Струмове навантаження залежить від електричної потужності, що вводиться в піч, опору скломаси та лежить у межах 1000...6000 А.

Витрата електроенергії на 1 кг звареної скломаси коливається в межах 0,8...2,7 кВт·год, а ККД – 50...80%.

Електроди

Основне призначення електродів – підвести до скломаси змінний електричний струм. Контакткування електродів з високотемпературним (1200...1600 °С) і хімічно активним розплавом скла обумовлює підвищені вимоги до них.

Матеріал електродів повинен бути жаростійким, корозійностійким і мати достатню механічну міцність при високих температурах. Продукти взаємодії між електродом і скломасою не повинні забарвлювати скломасу. Матеріал електрода повинен мати невеликий питомий електричний опір і гарно змочуватися скломасою. При гарному змочуванні забезпечується

мінімальний перехідний опір між електродом і скломасою, що дозволяє підвищити припустиму щільність струму. Як матеріали електродів застосовують метали, графіт і оксиди металів.

Металеві електроди звичайно виготовляють із чистого заліза, хромонікелевих сплавів, молібдену, платини. Електроди із заліза та хромонікелевих сплавів мають низьку жаростійкість і корозійну стійкість, тому вони не знайшли великого поширення. Внаслідок високої вартості мають обмежене застосування також електроди із платини. З усіх металів молібден найбільшою мірою відповідає вимогам, що висуваються до матеріалів електродів.

Цей метал має високу електричну провідність і малий перехідний електричний опір на границі зі скломасою, що забезпечує порівняно високу припустиму щільність струму на поверхні електрода (3 А/см^2). Низька теплоємність, висока теплопровідність і низький коефіцієнт лінійного розширення молібдену дозволяють йому витримувати значні теплові удари.

Важливою перевагою молібдену перед іншими недорогими для електродів є його сумісність із багатьма стеклами. Не рекомендується використовувати його лише при варінні стекл, що містять свинець, сурму, мідь, залізо, марганець, хром. Ці компоненти, взаємодіючи з молібденом, викликають його інтенсивну корозію або відновлюються до чистих металів.

Графітові електроди дешевше металевих, менше кородують під дією скломаси, мають достатню механічну міцність при високій температурі, мають меншу густину, ніж у скломаси, внаслідок чого при поломці не занурюються на дно, а спливають на її поверхню.

Однак графітові електроди мають ряд істотних недоліків, що обумовило переважне поширення молібденових електродів. Це, по-перше, високий перехідний електричний опір між електродами та скломасою, в результаті чого припустима щільність струму становить усього $0,1\text{...}0,3 \text{ А/см}^2$, тобто на порядок менше, ніж у молібденових електродів; по-друге, при використанні графітових електродів відбувається відновлення деяких оксидів у склі. Тому графітові електроди не можна застосовувати для варіння боросилікатних, свинцевих і деяких кольорових стекл. На повітрі ці електроди, як і молібденові, окисляються при температурі вище $500\text{...}600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Оксидно-металеві електроди виготовляють із оксидів олова, хрому, рідкоземельних елементів. Найбільше широко застосовуються в скляній промисловості електроди з діоксиду олова SnO_2 , або, як їх ще називають, оксидно-олов'яні електроди.

Діоксид олова являє собою кераміку, що поєднує властивості електричної провідності при високій температурі з тугоплавкістю. Він є напівпровідником і має негативні температурні характеристики питомого електричного опору, тобто опір його падає експоненціально зі збільшенням температури. При температурі вище 1000 °С електрична провідність діоксиду олова приблизно в $10^2 \dots 10^3$ разів нижче, ніж провідність молібдену. Електроди з діоксиду олова мають високу корозійну стійкість до впливу скломаси та не викликають її фарбування.

Максимальною робочою температурою для електродів з діоксиду олова вважають 1500 °С, хоча можлива експлуатація при більш високій температурі, але за умов зниженої щільності струму, зі зменшенням якої термін служби електродів збільшується. При експлуатації зазначених електродів у варильних частинах скловарних печей рекомендується щільність струму 0,4...0,5 А/см².

Конструкції деяких електроскловарних печей

У наш час актуальні електричні скловарні печі з вертикальним відробковим потоком скломаси і з холодною верхньою частиною варильного басейну.

Такі печі конструюють у вигляді блоків з діоксиду олова та використовують для варіння технічних стекел.

Як приклад показана піч з однорядним розташуванням електродів (рис. 5.7).

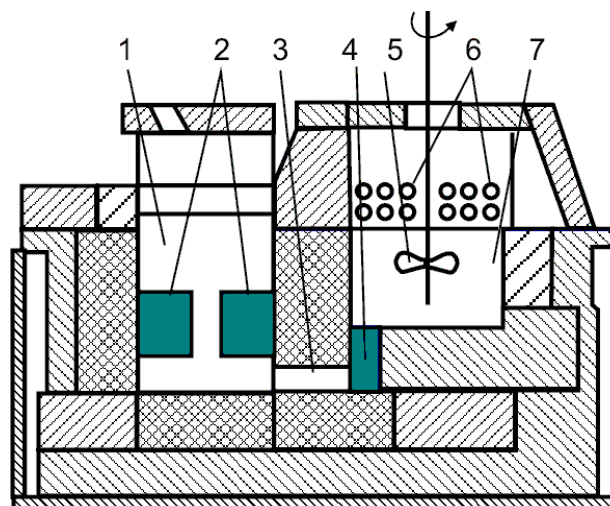


Рис. 5.7 – Схема електричної ванної печі для варіння технічного скла
1 – варильний басейн; 2 – електроди варильного басейну; 3 – протока; 4 – електроди вертикального каналу; 5 – мішалка; 6 – сілотові нагрівачі; 7 – виробковий басейн

Електричні печі більшої продуктивності відрізняються збільшеними розмірами басейну та більшим числом електродів.

На рис. 5.8 наведена схема варильного басейну з 3-ярусним розташуванням блоків з діоксиду олова. З кожної сторони печі вони підключені до однієї з фаз джерела та відокремлені один від одного ізоляційними прокладками з вогнетривкого матеріалу.

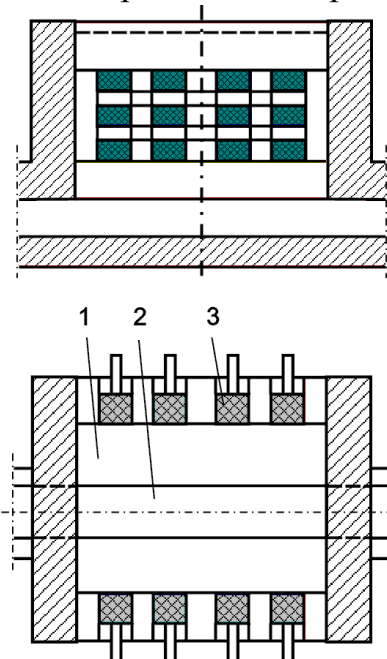


Рис. 5.8 – Схема варильного басейну з 3-ярусним розташуванням блоків з діоксиду олова
1 – варильний басейн; 2 – протока; 3 – електроди

На рис. 5.9 наведена схема печі з донними молибденовими електродами.

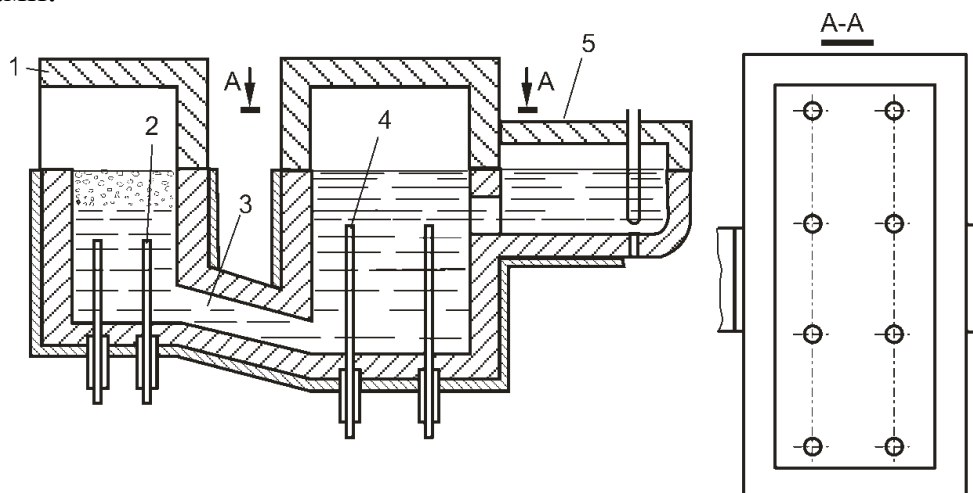


Рис. 5.9 – Схема електричної скловарної печі технічного скла з донними електродами
1 – варильний басейн; 2,4 – молибденові електроди; 3 – протока;
5 – виробковий басейн

5.2. Пристрої для утилізації теплоти димових газів

У ванних та горшкових печах процес скловаріння відбувається при високих температурах у межах 1450...1650 °С. Для досягнення необхідної температури в робочій камері, підвищення теплового ККД печі та температури горіння повітря підігрівають до певної температури.

Підігрів повітря, що надходять у піч, здійснюється за рахунок тепла газів, що виходять із робочої камери печі. Для підігріву повітря застосовують два види теплообмінних пристроїв: рекуператори та регенератори.

У рекуператорах і регенераторах, що є утилізаторами теплоти димових газів, використовується до 45...60 % їх теплоти.

Ця теплота може бути також використана для одержання пару, підігріву води та сушіння матеріалів.

При досить високій температурі димових газів (вище 400 °С), перед димарем встановлюють казани-утилізатори або водопідігрівачі.

5.2.1. Рекуператори

Рекуператори являють собою теплообмінні пристрої, у яких передача тепла від гарячих газів, що відходять, до повітря, що нагрівається, здійснюється безупинно через розділювальну стінку прямою, протитоку або перехресним током (рис. 5.10). При підігріві повітря в рекуператорах напрямок полум'я в печі залишається постійним. Режим теплопередачі в цих пристроях стаціонарний. Рекуператори бувають керамічні та металеві. У керамічних рекуператорах через їхню недостатню густину можна підігрівати тільки повітря до температури 800...1000 °С. У металевих рекуператорах допускається підігрів повітря до 500...600 °С.

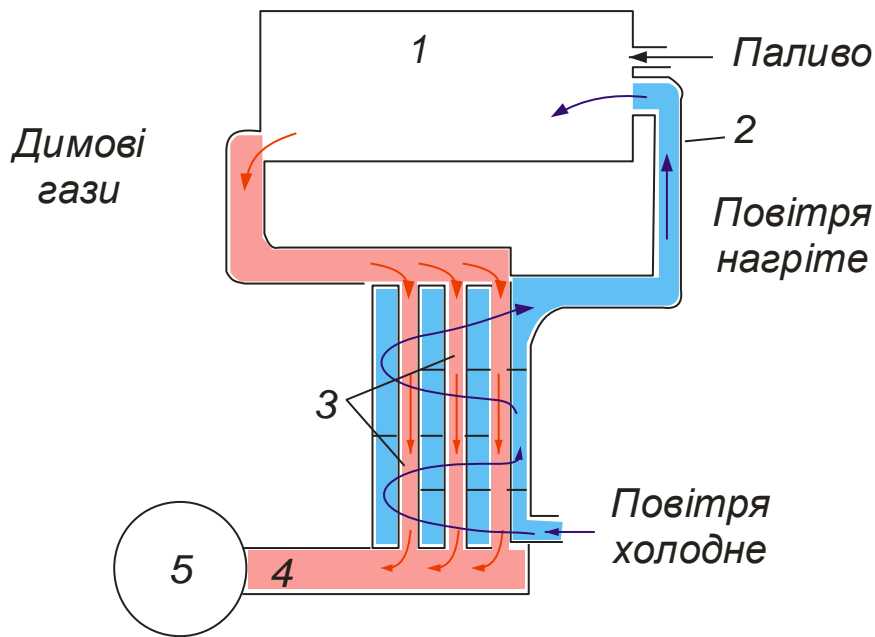


Рис. 5.10 – Принцип дії рекуператора:
 1 – полуменевий простір; 2 – повітряний канал; 3 – теплообмінні канали рекуператора;
 4 – димовий канал; 5 – димотяг.

5.2.2. Регенератори

Регенератори являють собою камери, заповнені ґратчастою насадкою з вогнетривкої цегли, що виконує роль акумулятора тепла. Робота регенераторів заснована на періодичній акумуляції тепла газів, що відходять, з наступною віддачею повітря, що нагрівається.

У кожний окремий період через насадки проходить тільки одне середовище – або те, що нагріває, або те, що гріється. На рис. 5.11 наведена схема дії регенераторів.

Атмосферне повітря при відкритому повітряному клапані 10 (лівому) засмоктується через забірник повітря 12 у горизонтальний канал і далі, повернувши нагору, надходить у регенератор 7 (лівий). Проходячи через розігріту насадку 8, підігрівається та надходить у пальник 5. На виході із впускника воно надходить у полуменевий простір 1, змішуючись при цьому з газоподібним або рідким паливом 4. Факел, що утворюється, обігріває скломасу 3. Димові гази, що утворюються, надходять у протилежний пальник 6. Далі вони опускаються в регенераторі 7 (правому), віддаючи своє тепло насадці 9. Далі, пройшовши через горизонтальний канал, при відкритому шибері 11 (правому) вони надходять у димовий канал 13 і далі в димар.

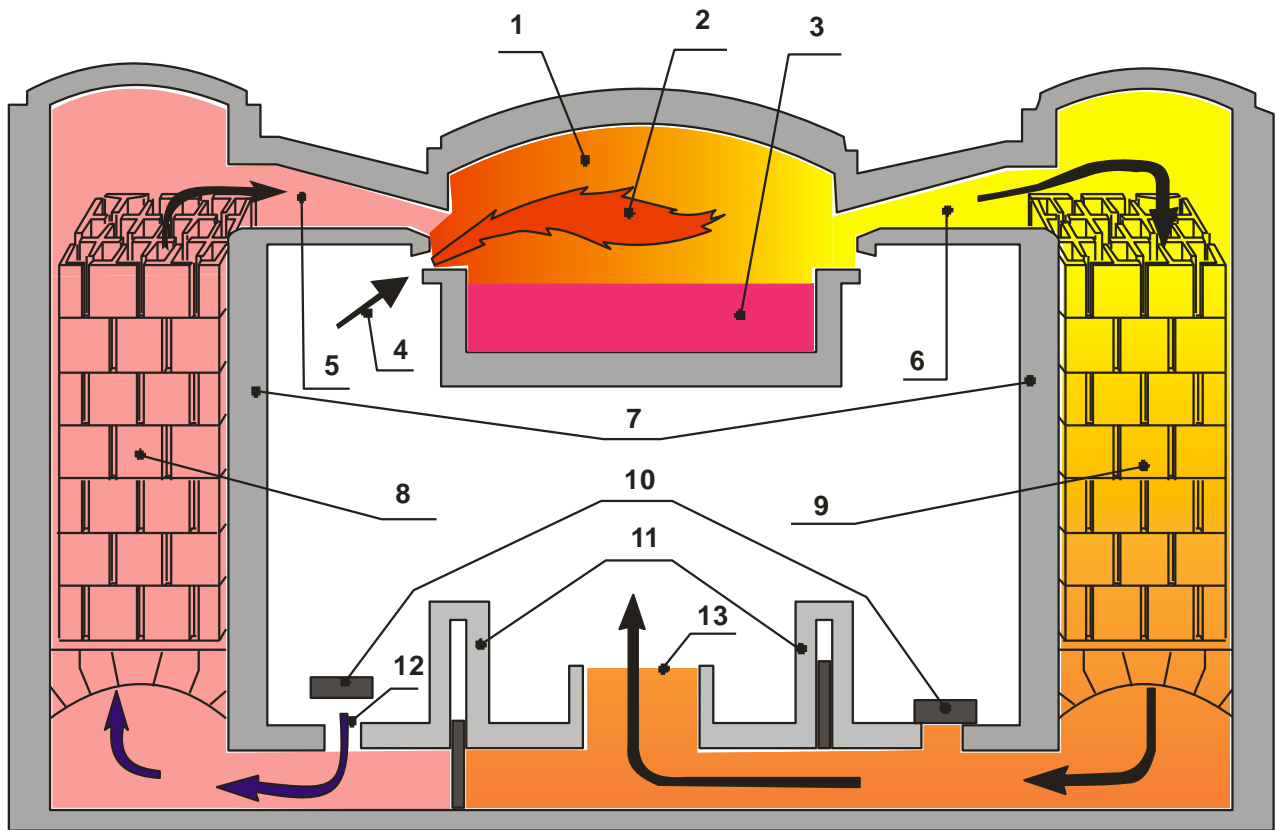


Рис. 5.11 – Схема роботи регенераторів:

- 1 – полуменевий простір; 2 – факел; 3 – скломаса; 4 – подача палива;
- 5,6 – пальники (працюючий та непрацюючий); 7 – регенератори;
- 8,9 – насадки регенераторів (яка охолоджується та та, що нагрівається);
- 10 – повітряні клапани (відкритий та закритий); 11 – шибер (закритий і відкритий);
- 12 – відкритий повітрязабірник; 13 – канал який відводить димові гази на димар.

Через певний час напрямок руху повітря та димових газів змінюється на протилежний. Здійснюється так званий перекид полум'я. Він виконується в наступній послідовності.

- Припиняється подача палива з лівої сторони 4.
- Лівий повітряний клапан 10 закривається, правий – відкривається. Лівий шибер 11 відкривається, правий – закривається. Перемикання клапанів і шиберів відбувається одночасно.
- Вмикається подача палива з правої сторони.

У регенераторах повітря підігрівають до 900...1000 °С. При використанні висококалорійного палива повітря може бути підігріте до 1100...1250 °С.

Робота вертикальних регенераторів поліпшується при поділі їх на окремі секції відповідно розташуванню та числу пальників із самостійним відводом гарячих газів і підведенням повітря. Такі секційні регенератори застосовують в основному у великих ванних печах, тому що вони

дозволяють регулювати кількість повітря та газу, що подаються окремо на кожний пальник. Для регулювання температур і тиску в димоповітряних каналах кожної секції встановлюють поворотні шибери. При руйнуванні якої-небудь секції регенераторів відключається тільки відповідний пальник, здійснюється заміна насадки, і це мало впливає на режим роботи печі.

Для нормальної роботи скловарних печей необхідно, щоб у робочу камеру постійно надходило підігріте повітря. З цією метою на печі встановлюють регенератори попарно. Насадка їх по черзі то нагрівається газами, що відходять, то передає акумульоване тепло повітря. Тривалість подачі повітря або горючого газу (або період відводу димових газів) становить для ванних і горшкових печей 30 хв. Протягом 30 хв. через насадки регенераторів проходять димові гази, віддаючи кладці своє тепло. Через 30 хвилин у ці нагріті насадки замість газів, що відходять, надходить холодне повітря. Акумульоване насадковими ґратами тепло передається повітря і воно нагрівається до необхідної температури. Поступово, у міру віддачі тепла, насадкові ґрати остигають, температура повітря знижується, і по досягненні певної межі (через 30 хв.) процес повторюється, тобто через регенератори знову пропускаються димові гази, насадкові ґрати акумулюють тепло, потім передають його повітря і т. ін.

З наведеного зрозуміло, що робота регенераторів характеризується нестационарним тепловим режимом і коливаннями в часі температур підігріву повітря в кожному циклі – від максимуму до мінімуму. Гази, що гріють, надходять у регенератори з температурою 1350...1550 °С і залишають їх з температурою 300...500 °С.

Тривалість циклів впливає на стабільність режиму роботи скловарних печей. Тривалі цикли нагрівання та охолодження викликають значні періодичні зміни та коливання умов теплообміну у варильній частині печі, що негативно відбивається на технологічному та температурному режимах роботи ванної печі.

Для зменшення втрат тепла в навколишнє середовище стіни камер регенераторів викладають у три шари: внутрішній – звичайно шамотний шар з цегли, середній – в один ізоляційний шар (шамот легковаговий) і зовнішній – в один або півтора шари червоної вогнетривкої цегли. Для підвищення газощільності стіни регенераторів ззовні покривають спеціальними обмазками. Вогнетривку кладку стін і особливо склепінь камер регенераторів виконують із великорозмірних цеглин.

Насадку регенераторів раніше викладали в основному з шамотної цегли, а на ділянках, де температура газів перевищує 1300...1400 °С, – з диасової, високоглиноземистої або термостійкої магнезитової або форстеритової цегли. Останні стійки відносно впливу скляної шихти.

Товщина насадкової цегли визначається її міцністю під навантаженням і ступенем участі в теплообміні. При невеликій товщині цегли поверхня нагрівання зростає та зменшується необхідна тривалість нагрівання та охолодження. Крім того, при малій товщині цегли збільшуються коливання температури газів, і зменшується коефіцієнт теплопередачі. При занадто великій товщині цегли її середина може не приймати участі в теплообміні, що даремно збільшує об'єм насадки.

Якщо для кладки насадки регенераторів використовують вогнетривкі цеглини прямокутної форми, то вони викладаються на ребро. Цеглини можуть витримувати більше навантаження в нижній частині насадки та максимально брати участь у теплообміні. Відстань між цеглинами (ширина комірок) у вертикальних регенераторах 60...130 мм, площа вільного перетину, а, отже, і вільний об'єм насадки становлять 50...70 %, частіше 55...60 %.

Існує кілька типів кладки такої насадки регенераторів. Насадку регенераторів можна викладати так, що цеглини утворюють суцільні вертикальні канали. Але частіше канали розташовуються рядами, що чергуються.

У насадці з рядами, що чергуються, гази, пройшовши один ряд цеглин, міняють швидкість і напрямок. У насадці ж із суцільними каналами ці параметри залишаються незмінними. Активна поверхня насадки із суцільними каналами трохи менша, ніж насадки з рядами, що чергуються, через наявність у них відкритих горизонтальних поверхонь.

Останнім часом насадку частіше виконують із фасонних елементів (рис. 5.12).

Розташування регенераторів залежить від типу скловарної печі. У ванних печах з поперечним напрямком полум'я регенератори розташовують уздовж поздовжніх сторін під пальниками, а у ванних печах з підковоподібним полум'ям – з торця печі.

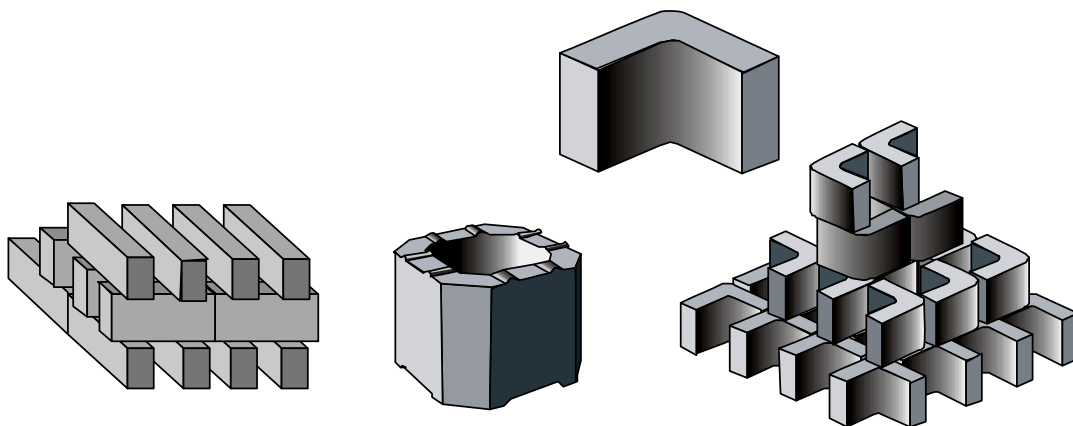


Рис. 5.12. Типи елементів насадок регенераторів

Канали під насадками регенераторів перекривають окремими арками товщиною 230...300 мм і шириною 115 або 230 мм. При ширині піднасадочного каналу більше 2 м він розділяється стінкою на два, що перекриваються окремими арками. Швидкості газів в каналах під насадками (приведені до нормальних умов) приймають рівними 1...1,5 м/с.

5.3. Тепловий та аеродинамічний режими роботи печі

5.3.1. Склад газового середовища

Успішне протікання процесу варіння скла значною мірою залежить від характеру газового середовища та режиму тисків, що підтримуються у робочій камері ванної печі. Склад газового середовища та режим тисків визначаються технологічними та теплотехнічними вимогами.

Відновне газове середовище створюється спалюванням палива при мінімальному коефіцієнті надлишку повітря $\alpha = 1,0...1,05$. Окисне газове середовище створюється спалюванням палива при підвищеному коефіцієнті надлишку повітря $\alpha = 1,2...1,3$.

Характер полум'я повинен враховуватися при варінні стекол, у яких є компоненти, що легко змінюють ступінь окиснення. Так при варінні плюмбумвмісних стекол (оптичні, кришталі) завжди потрібне окисне газове середовище для запобігання можливого відновлення оксиду плюмбуму до елементарного свинцю.

При варінні безбарвних стекол, щоб уникнути можливого їхнього забарвлення завжди присутніми в піску оксидами феруму, завжди бажане окисне середовище для переведення феруму, що інтенсивно забарвлює, в менш окисну форму.

Особливо чутливі до складу газового середовища кольорові стекла. Забарвлення скла в синій колір окисом міді повинне здійснюватися тільки в окисному середовищі.

Забарвлення скла сполуками нікелю, хрому та кобальту не залежить від газового режиму.

При варінні стекол, забарвлених молекулярними барвниками на основі сульфідів і селенідів феруму, кадмію, – повинне підтримуватися відновне середовище.

При варінні скла із шихти, що містить сульфат натрію з відновником, над шихтою (зона варіння) необхідно підтримувати газове середовище, що буде перешкоджати утворенню на поверхні великої кількості розплавленого сульфату натрію. Для створення такого газового середовища в печах з поперечним розвитком полум'я в перших парах

пальників підтримується відновне полум'я і, навіть, копітке. У печах з підковоподібним полум'ям у початковій частині факелу таке полум'я створюється за рахунок нижнього підведення газу під зуб пальника. У зоні освітлення та остудження газове середовище повинне бути окисним. При варінні скла із содової шихти по всій довжині печі створюється окисне газове середовище.

Характер газового середовища (відновного, нейтрального або окисного) регулюється зміною тяги та витратою повітря.

5.3.2. Режим тисків

Ванна піч не є герметично ізольованим тепловим агрегатом. При надлишковому тиску газів вони вибиваються з печі назовні, при зниженому – відбувається підсмоктування зовнішнього повітря.

Негативним проявом першого випадку будуть зайва загазованість машинно-ванного цеху та втрати тепла в навколишнє середовище, що потребує додаткової витрати палива. Позитивним фактором буде можливість точного дотримання окисно-відновного режиму газового простору.

У другому випадку підсмоктування холодного повітря також потребує зайвої витрати палива. Підсмоктування зовнішнього повітря може створити зони з непрогнозованою окисною атмосферою. Тому другий варіант завжди буде неприйнятним при необхідності підтримки відновних умов варіння.

Для створення відновного середовища підвищують тиск газів до певної межі – не вище 10...30 Па. Окисне середовище в печі створюється при тиску, що на 10...50 Па нижче атмосферного. У більшості випадків у варильній зоні ванних печей підтримується слабо позитивний тиск газів, а в остуджувальній і виробній зонах – нейтральний або слабо позитивний. Для регулювання та підтримки необхідного складу газового середовища та режиму тисків ванні печі повинні бути оснащені автоматичними регуляторами тиску газів і автоматичними газоаналізаторами димових газів.

5.3.3. Температурний режим

У ваннах печах безперервної дії окремі стадії процесу скловаріння відбуваються у певній послідовності по довжині печі та вимагають створення необхідного температурного режиму газового середовища, яке повинне бути строго незмінним у часі. Розподіл температур по довжині та ширині ванних печей залежить від властивостей скла та умов варіння. При

варінні звичайних стекол лужно-вапняного складу температура на початку зони варіння (у завантажувальній кишені) повинна бути не нижче 1400...1450 °С, тому що в цій частині басейну печі відбуваються нагрівання, розплавлення та провар шихти, тобто завершення стадій силікатоутворення, склоутворення та часткове освітлення та гомогенізація скломаси. Температура скломаси в зоні завантажувальній кишені звичайно становить не менш 1200...1250 °С. У зоні освітлення температура газового середовища повинна підтримуватися максимальною в інтервалі 1500...1600 °С, що залежить від складу скла. При таких температурах в'язкість скломаси знижується, відбувається інтенсивне освітлення та завершується гомогенізація. У зоні остидження температура газового середовища плавно знижується до 1180...1280 °С, що приводить до збільшення в'язкості скломаси. У зоні виробки температурний режим встановлюється залежно від умов, необхідних для нормальної виробки скломаси та формування з неї скловиробів.

5.3.4. Рух газів

У працюючих ванних печах відбувається безперервний рух повітря, газоподібного палива та продуктів згорання. Рух повітря у напрямку до полуменевого простору робочої камери печі викликається геометричним напором, що створюється регенераторами, а іноді та вентиляторами, які нагнітають повітря. З печі продукти згорання (димові гази) відводять за допомогою димаря та димотягів. Розподіл тисків і температур у скловарній пічній установці показаний на рис. 5.13.

Повітря, необхідне для горіння, надходить у полуменевий простір 5 ванної скловарної печі під дією геометричного напору, який створюється в регенераторах 3 (або рекуператорах) і пальниках 4. У сучасних великих ванних печах до цього напору додається напір, що створюється вентиляторами 1, які нагнітають повітря в переводний клапан 2.

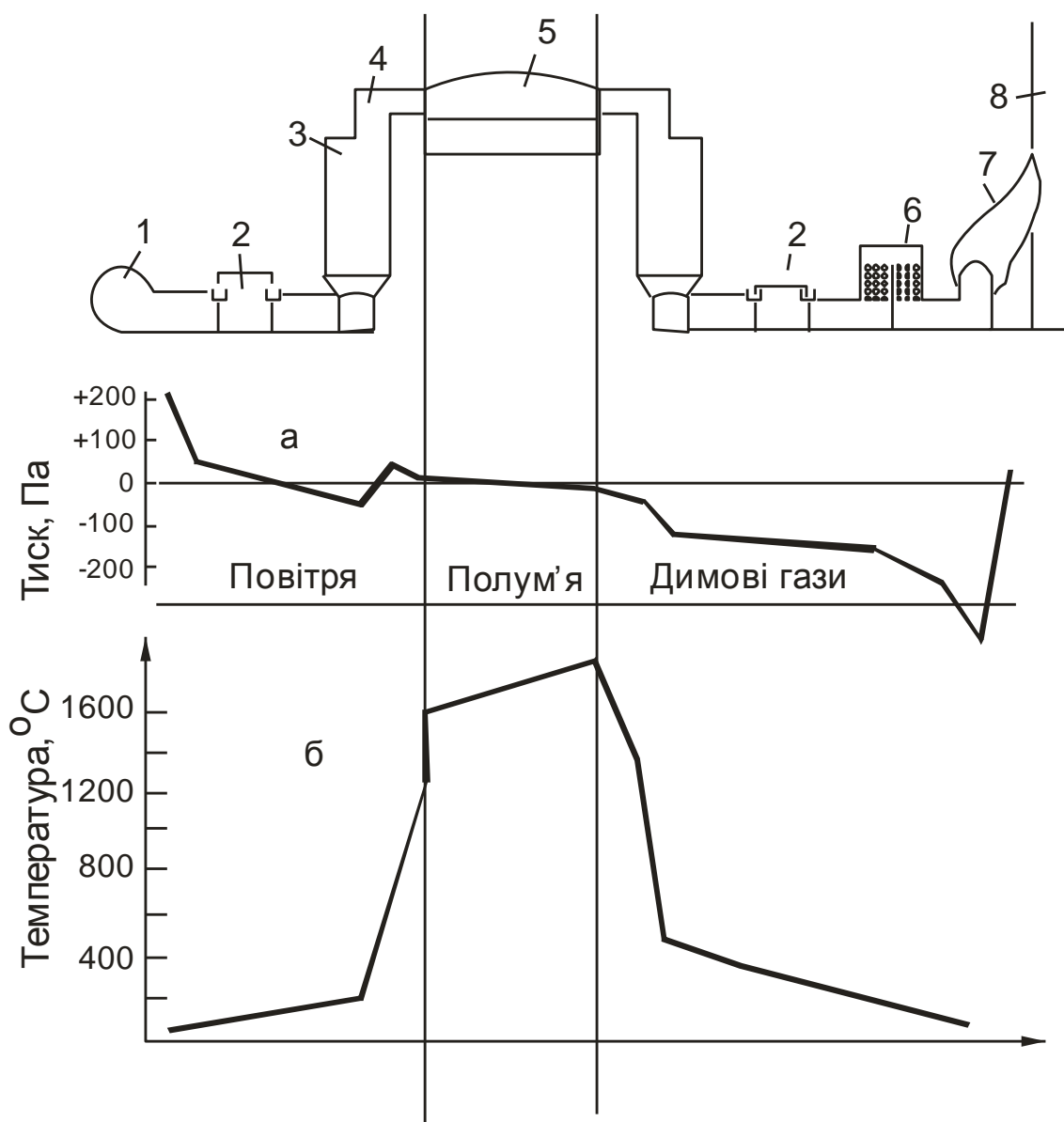


Рис. 5.13. Розподіл тисків (а) і температур (б) у скловарній пічній установці

Природний газ або рідке паливо надходить у пальник або камеру попереднього часткового згорання, а іноді безпосередньо в робочий простір. Гази, що відходять, викидаються в атмосферу через димар 8.

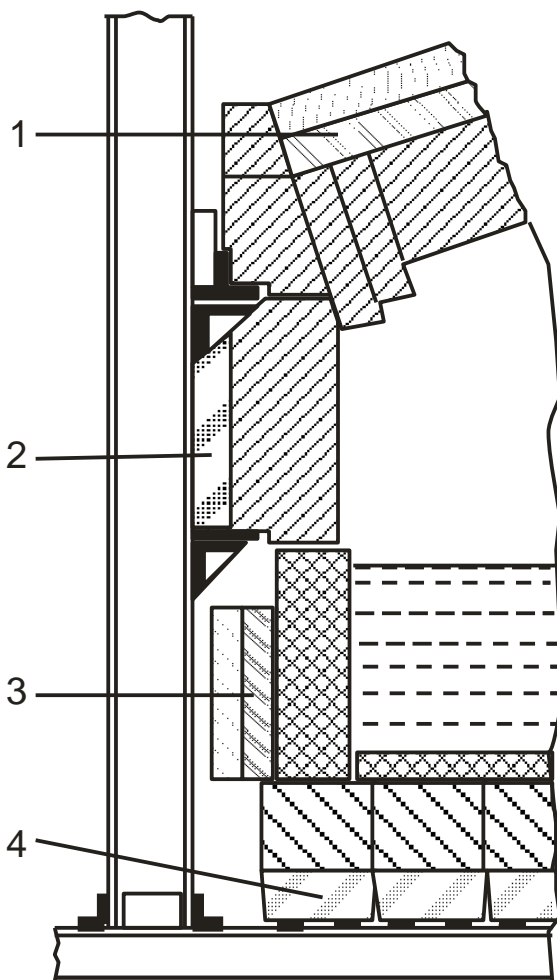
Опір на шляху димових газів більший, ніж на шляху повітря, тому що димові гази переборюють негативний геометричний напір у регенераторах (або рекуператорах) і пальниках. Робота скловарних печей інтенсифікується, а використання тепла поліпшується у випадку установки казанів-утилізаторів або водопідігрівачів 6, що пов'язане зі збільшенням аеродинамічних опорів на шляху димових газів. Для їхнього подолання в димаря додатково встановлюють димотяг 7.

Тиск газів у робочому просторі печі біля дзеркала скломаси звичайно підтримують близьким до нуля, щоб запобігти підсмоктуванню холодного повітря або вибиванню назовні гарячих газів. Біля основи регенераторів (або рекуператорів) тиск негативний.

5.4. Теплоізоляція та вогнетривки печі. Енергозбереження при скловарінні

5.4.1. Теплоізоляція ванних скловарних печей

Подальше підвищення робочих температур варіння скла вище 1550 °С та застосування електроплавлених вогнетривів, що мають більш



високі коефіцієнти теплопровідності, приводить до збільшення втрат тепла в навколишнє середовище. Втрати тепла через кладку печі становлять 30...40 %, тому проблема зниження теплових втрат виявляється особливо актуальною.

При використанні всіх сучасних ізоляційних матеріалів і максимальної герметизації печей (рис. 5.14) можна досягти значення ККД ванних скловарних печей більше 40 %.

Рис. 5.14. Схема ізоляції основних огорожень ванної скловарної печі, з використанням ефективних теплоізоляційних матеріалів: 1 – склепіння; 2 – підвісних стін; 3 – стін басейну; 4 – дна басейну.

На рис. 5.15 показана залежність техніко-економічних параметрів скловарної печі від товщини використаної теплоізоляції огорожень. Для обрахунків була прийнята скловарна піч з підковоподібним полум'ям, продуктивністю 100 т/доба і площею варильної частини 50 м².

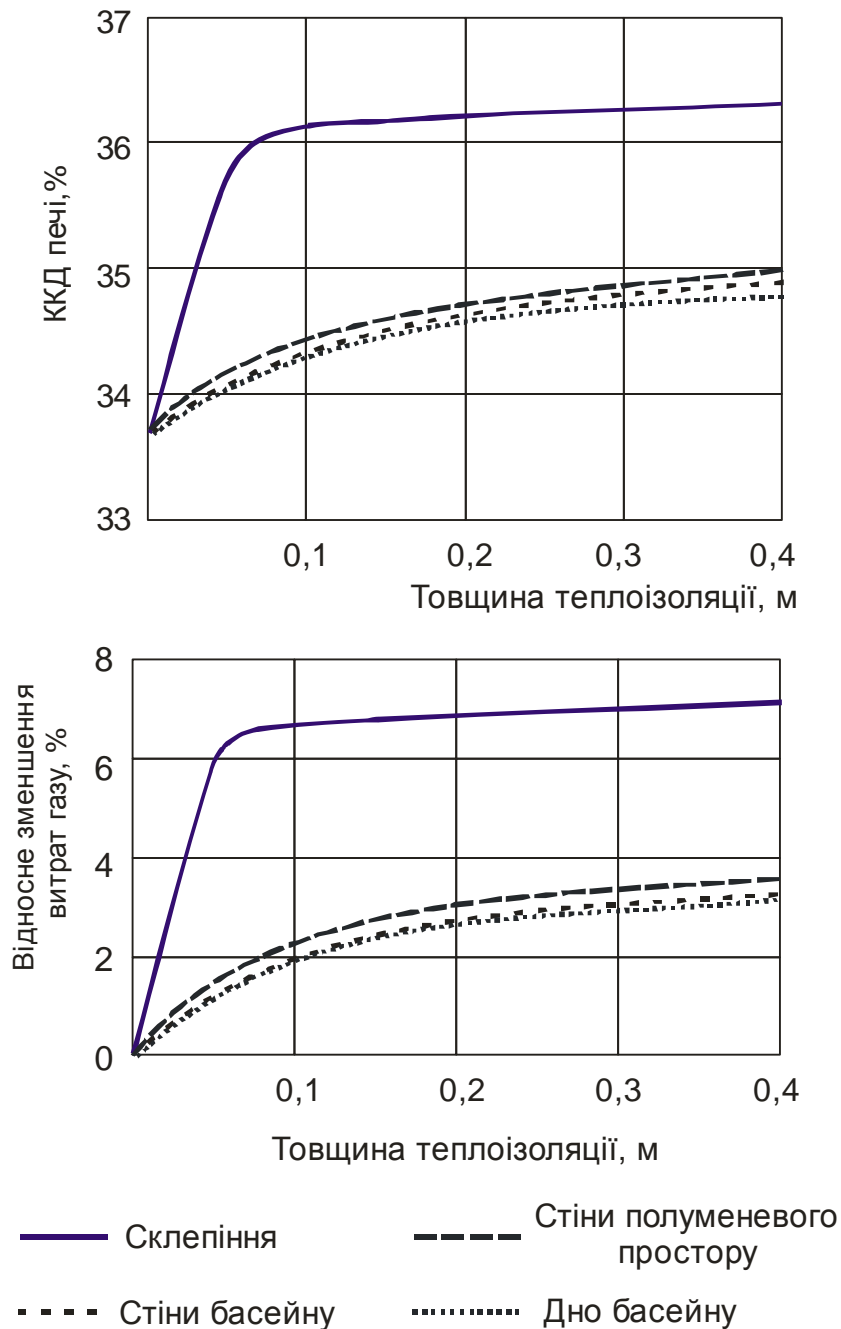


Рис. 5.15 – Залежність техніко-економічних параметрів скловарної печі від товщини теплоізоляції огорожень

Теплова ізоляція печі окрім зниження витрат палива на 10 % дозволяє стабілізувати технологічний режим роботи печі.

5.4.2. Додаткове електронідрівання

Для інтенсифікації процесу скловаріння широке застосування одержало електронідрівання в поєднанні з полуменовим обігрівом. У газоелектричних печах тепло для скловаріння утворюється як за рахунок

енергії спалювання газоподібного палива, так і за рахунок електричної енергії. Додаткове електрообігрівання печі підвищує швидкість провару шихти, прискорює освітлення скломаси, зменшує зношування вогнетривів.

На рис. 5.16 показано поліпшення техніко-економічних параметрів скловарної печі при використанні додаткового електропідігрівання (для печі з підковоподібним полум'ям, продуктивністю 100 т/доба і площею варильної частини 50 м²).

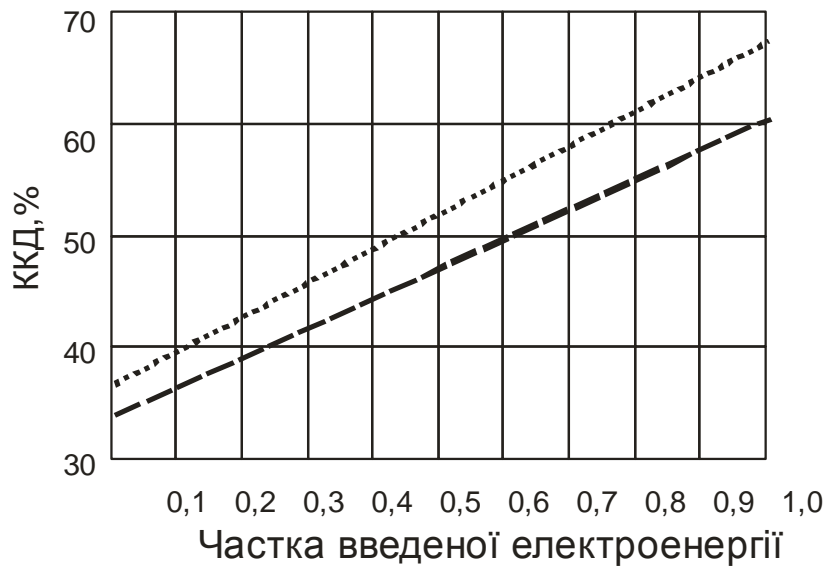
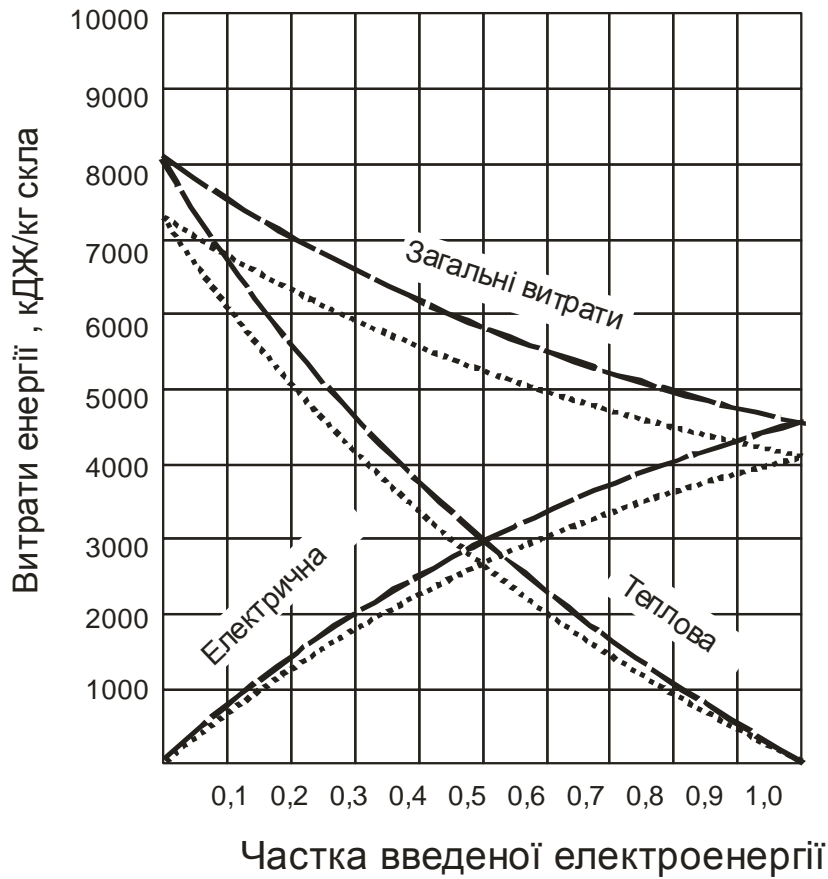
Додаткове електропідігрівання дозволяє збільшити продуктивність печей на 10...60 %, а також підвищити якість скломаси без зміни схеми процесів скловаріння полуменевої печі. Особливо доцільне електропідігрівання при виробництві тарного скла.

При додатковому електропідігріванні скломаси важливе значення має вибір розташування електродів.

Найчастіше розміщують вертикальні електроди в зоні теплового бар'єра, щоб забезпечити максимальний ефект додаткового електропідігрівання. При підведенні електроенергії через вертикальні електроди утворюється замкнений цикл потоку скломаси. Вона спочатку піднімається нагору вздовж електродів, потім прямує у горизонтальному напрямку, потім опускається до дна та далі по дну знову надходить до електродів.

У результаті між електродами утворюється вертикальний тепловий бар'єр, що підсилює існуючий тепловий бар'єр у полуменевій печі, утворений за рахунок створення максимуму температури скломаси. Тепловий бар'єр забезпечує стійкий варильний цикл потоку скломаси та перешкоджає проникненню розплаву скла, що не проварилося, уздовж поверхні скломаси в бік виробки при підвищенні продуктивності печі та збільшенні тим самим швидкості виробного потоку скломаси.

Необхідно відзначити, що при додатковому електропідігріванні за допомогою донних електродів прогриваються нижні шари скломаси та збільшується температура в протоці, що важливо, наприклад, при варінні кольорових стекол.



- ванна піч без теплоізоляції;
- ванна піч з теплоізоляцією

Рис. 5.16 – Поліпшення техніко-економічних параметрів скловарної печі при додатковому електропідігріванні

Підвищення швидкості потоків скломаси при додатковому електропідігріванні має та негативні наслідки – знижується довговічність вогнетривів, і, отже, тривалість терміну служби печі. Тому при установці додаткового електропідігрівання необхідно вирішувати питання оптимального розташування електродів.

Найбільш часто застосовують полуменево-електричні печі з донними молібденовими електродами.

У полуменево-електричних печах залежно від їхньої конструкції та продуктивності електроди можна встановлювати та через бічні стіни басейну на глибині 200...400 мм від рівня скломаси.

При комбінованому полуменево-електричному обігріві ванної печі продуктивність печі в середньому підвищується на 30 %.

За наявними літературними даними кількість теплоти, що вводиться знизу електродами, коливається в межах 10...30 % загальної кількості теплоти, необхідної для варіння скла.

Техніко-економічні показники роботи печей з комбінованим полуменево-електричним обігрівом наближаються до значень показників із виключно електричним обігрівом. Питомі знімання скломаси з варильної площі досягають 4000...4500 кг/м² за добу. Витрата електроенергії на 1 кг звареної скломаси залежно від складу скла та прийнятої електричної схеми перебуває в межах 0,9...1,4 кВт·г. Продуктивність полуменево-електричних печей із протокою знаходиться в межах 60...120 т/доба.

5.5. Контрольні завдання та запитання

1. З якою метою розділяють варильну та виробну частину скловарної печі?
2. Назвіть конструкційні розв'язання, які застосовуються у скловарних печах і спрямовані на підвищення їх продуктивності?
3. Як впливає додаткове електропідігрівання на ККД скловарної печі і чому?
4. З якою метою конструкція огорожень печі передбачає багат шарову теплоізоляцію?
5. Як у варильній зоні печі утворюються конвекційні потоки? Розкрийте їх роль у процесі варки скломаси.
6. За якими принциповими ознаками класифікуються скловарні печі?
7. Назвіть основні елементи конструкції ванних скловарних печей.
8. Які вогнетриви використовуються для кладки верхньої будови печі?
9. Які вогнетриви використовуються для кладки басейну скловарної печі?
10. Чому склепіння ванної печі виконується підвісним?

11. Конструктивні особливості пальників ванних печей. Яким чином вони можуть впливати на теплофізику процесу горіння?
12. Які існують пристрої для утилізації теплоти димових газів?
13. Які принципи роботи регенераторів та рекуператорів?
14. Назвіть переваги і недоліки роботи регенераторів та рекуператорів.
15. Завдяки чому повітря самочинно надходить через регенератор у зону горіння і так само відбувається евакуація димових газів?
16. Назвіть основні можливі заходи для енергозбереження при варінні скломаси в ванних печах.
17. Назвіть основні теплоізоляційні матеріали і вогнетриви, які використовуються в скловарних печах. Охарактеризуйте їх за призначенням.

ГЛАВА 6. РОЗРАХУНОК СКЛОВАРНИХ ПЕЧЕЙ

6.1. Конструкційний розрахунок печі

Всі попередні розрахунки виконувалися незалежно від геометричних параметрів скловарної печі. Для наступних розрахунків всі ці параметри мають бути визначені.

На даному етапі розраховується геометрія полуменевого простору печі. Як правило, порожнина полуменевого простору може бути представлена, як така, що складається з двох об'ємів: паралелепіпеду та деякого сегменту циліндра (рис. 6.1).

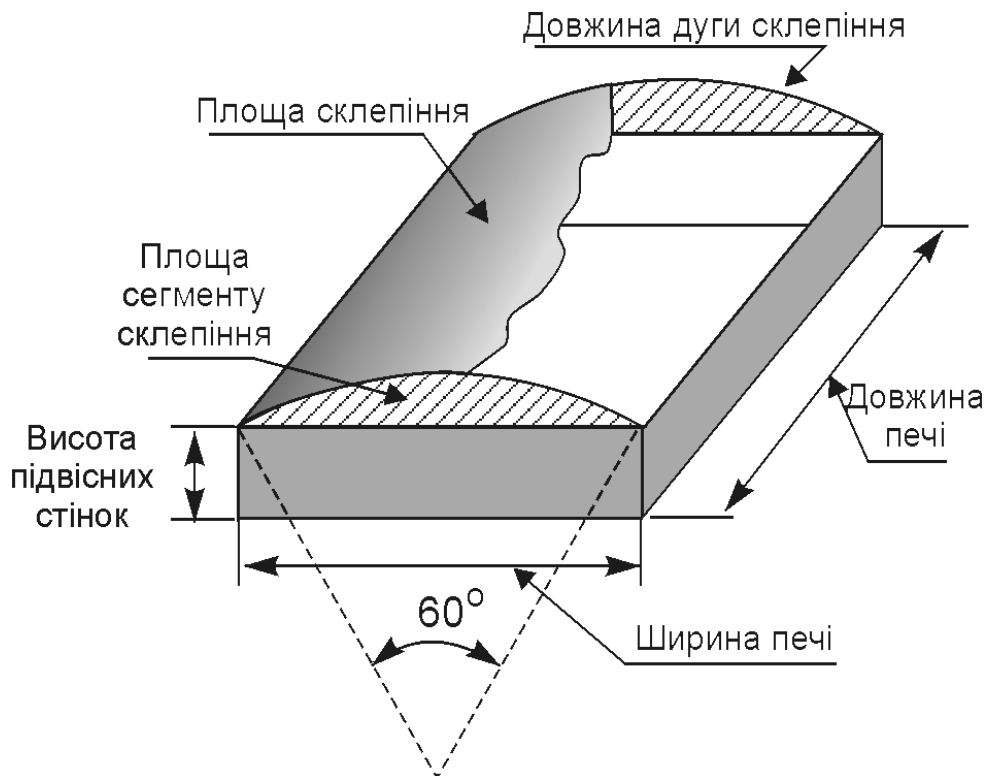


Рис. 6.1 – Схема полуменевого простору печі

При проектуванні печі певні труднощі можуть викликати розрахунки площ і об'ємів, обмежених дугою або циліндричною поверхнею. Це відноситься до полуменевого простору, впускників пальників і завантажувальної кишені. Вони мають так зване аркове склепіння. Ці площі складаються із суми прямокутника та сегмента, а об'єми – із прямокутного паралелепіпеду та циліндричного сегмента.

Необхідно відзначити, що аркове склепіння найчастіше має центральний кут 60° . У цьому випадку довжина прольоту склепіння B є

хордою відповідного центрального кута окружності радіуса R . При цьому $B = R$.

Необхідні геометричні параметри (рис. 6.2) можуть бути розраховані виходячи з наступних співвідношень.

$$l = \frac{1}{3} \pi \cdot B \approx 1,047 \cdot B, \quad (6.1)$$

$$S_{\text{сегм}} = \frac{1}{6} (\pi - 3 \cos 30^\circ) \cdot B^2 \approx 0,09 \cdot B^2, \quad (6.2)$$

$$f = B(1 - \cos 30^\circ) \approx 0,134 \cdot B. \quad (6.3)$$

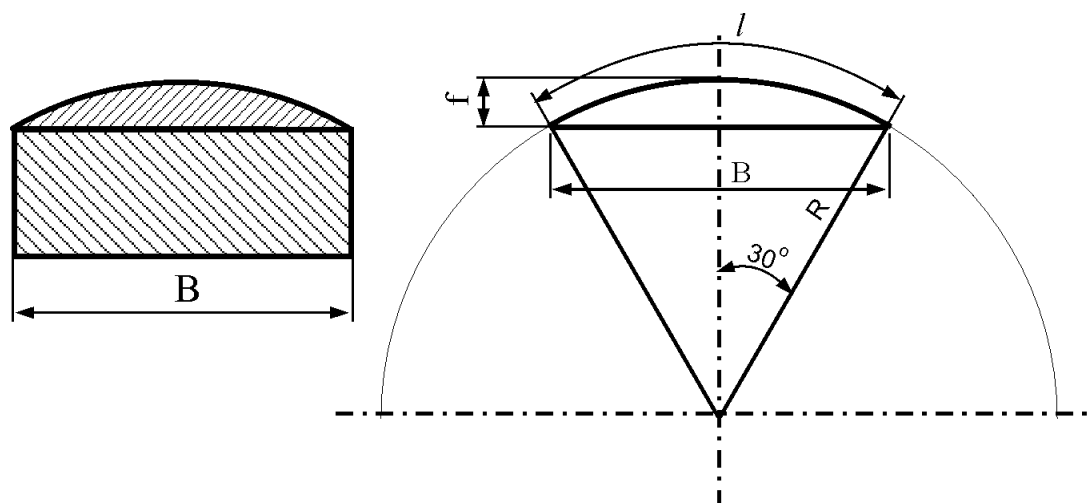


Рис. 6.2 – Геометричні параметри поперечного перетину склепіння

Вихідними даними для розрахунку теплообміну будуть: ширина басейну, довжина басейну (це практично теж саме, що і для полуменевого простору), а також висота підвісних стін. Ці параметри вибираються з оглядом на вибраний тип печі та її продуктивність. Вибирається конструктивно також висота підвісних стін.

6.2. Розрахунок теплообміну в полуменовому просторі печі

Для даного розрахунку знадобиться вміст в продуктах горіння трьохатомних газів: CO_2 , SO_2 , H_2O . Саме ці гази мають смуги поглинання в ближній інфрачервоній області спектру і можуть певним чином взаємодіяти з випромінюванням, що надходить до дзеркала скломаси від факелу, склепіння і стінок полуменевого простору.

Вміст названих газів (в об'ємних відсотках) має бути взятий з результатів розрахунку горіння. З точки зору теорії теплообміну випромінюванням потрібні дані щодо парціального тиску названих газів.

Але, з огляду на те, що піч працює при атмосферному тиску ($P \approx 100 \text{ кН/м}^2$), вміст газів в об'ємних відсотках може бути прирівняний до тиску.

Двоокис сульфуру (якщо він присутній) за спектральним розташуванням смуг поглинання дещо аналогічний такому для двоокису карбону. Тому їх вміст може розглядатися спільно.

Найважливіший параметр теплообміну випромінюванням є ступінь чорноти продуктів горіння. Вона залежить від вмісту названих трьохатомних газів та геометрії полуменевого простору, яка визначається так званою ефективною товщиною газового шару.

Ефективна товщина газового шару визначається за формулою:

$$S_{ef} \approx 3,6 \frac{V}{F}, \text{ м}, \quad (6.4)$$

де V – об'єм, заповнений випромінюючим газом, м^3
 F – поверхня, що огорожує цей об'єм, м^2 .

Ступінь чорноти газів розраховується окремо для CO_2 (мається на увазі $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$) та H_2O . Ступінь чорноти є функцією температури газів та параметру, що є добутком парціального тиску відповідного газу на ефективну товщину газового шару:

$$P_{\text{CO}_2} \times S_{ef}, \text{ м} \cdot \text{кН/м}^2 \quad (6.5)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} \times S_{ef}, \text{ м} \cdot \text{кН/м}^2 \quad (6.6)$$

Ступінь чорноти відповідних газів визначається за допомогою діаграм (рис. 6.3 – 6.4).

Для обраної температури горіння за названими діаграмами знаходимо ступені чорноти: вуглекислого газу: $\varepsilon_{\text{CO}_2}$ та парів води: $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$.

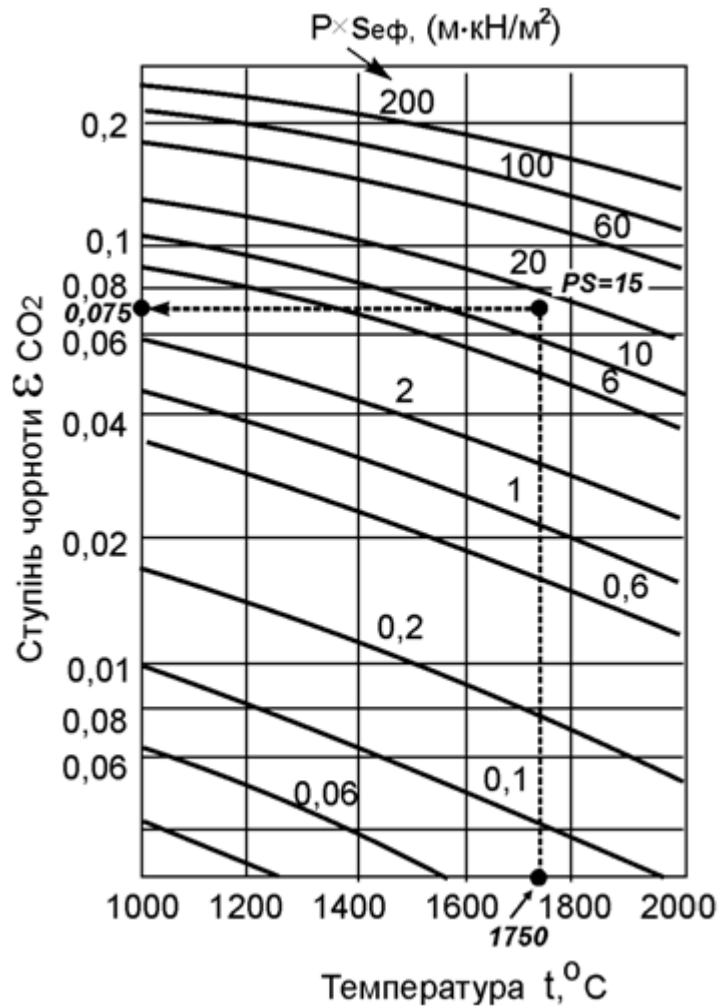


Рис. 6.3 – Ступінь чорноти CO₂

Спектральні смуги поглинання парів води дещо перекривають такі для вуглекислого газу. Тому вводиться поправковий коефіцієнт на парціальний тиск водяної пари – β , який визначається по діаграмі (рис. 6.5).

Ступінь чорноти димових газів розраховуємо за формулою:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{CO_2} + \beta \cdot \varepsilon_{H_2O} \quad (6.7)$$

Надалі розраховуються просторово-геометричні параметри теплообміну.

Розраховується так званий коефіцієнт опромінювання скломаси кладкою за формулою:

$$\varphi = \frac{F_{ск}}{F_{к}} \quad (6.8)$$

де $F_{ск}$ – поверхня скломаси (дзеркала);
 F_k – сумарна поверхня кладки.

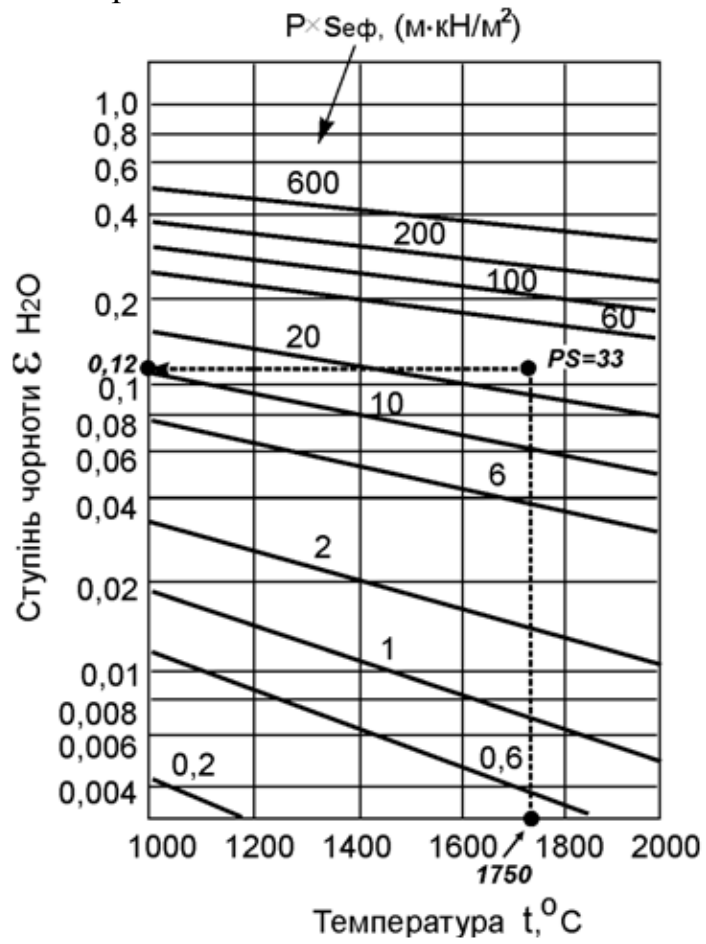


Рис. 6.4 – Ступінь чорноти H₂O

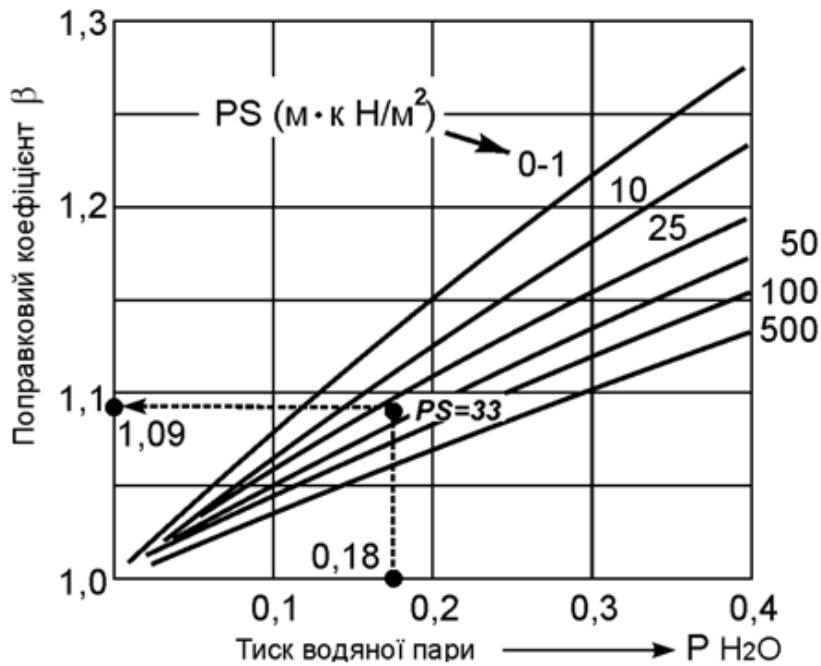


Рис. 6.5 – Поправковий коефіцієнт на парціальний тиск водяної пари

Розраховується ступінь розвитку кладки ω – величина, зворотна φ :

$$\omega = 1/\varphi \quad (6.9)$$

Розраховуємо коефіцієнти, що враховують ступені чорноти тіл, які знаходяться у взаємному радіаційному теплообміні.

Ступінь чорноти скломаси умовно може бути прийнята: $\varepsilon_{ск} = 0,9$

Для подальших розрахунків знадобиться наступний коефіцієнт:

$$\chi = \varepsilon_{ск} + \varepsilon_2 \cdot (1 - \varepsilon_{ск}) \quad (6.10)$$

Приведений ступінь чорноти ε_n розраховується за формулою:

$$\varepsilon_n = \frac{\omega + 1 - \varepsilon_2}{\chi \cdot \frac{1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} + \omega} \quad (6.11)$$

Видимий ступінь чорноти $\varepsilon_в$ розраховується за формулою:

$$\varepsilon_в = \varepsilon_n \cdot \varepsilon_{ск} \quad (6.12)$$

Для розрахунків знадобиться множник Ψ :

$$\Psi = \frac{\omega + 1 - \chi}{\chi \cdot \frac{1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} + \omega} \quad (6.13)$$

Розрахунок параметрів теплообміну в полуменовому просторі печі:

Задаємося температурою дзеркала скломаси – $T_{ск}$, К.

Задаємося температурою стінки (кладки) полуменового простору – $T_{к}$.

Розраховуємо температуру, яку повинен мати факел (палаючий газ) – T_2 для досягнення заданих температурних умов.

Розрахунок проводиться за формулою:

$$T_2 = \sqrt[4]{\frac{T_{к}^4 - T_{ск}^4 (1 - \Psi)}{\Psi}}, \text{ К} \quad (6.14)$$

Це є та мінімальна температура горіння, що повинна досягатися для можливості процесу скловаріння для заданих терморадіаційних характеристик полуменового простору печі. Ця температура не повинна бути вищою, ніж практична температура горіння газів, розрахована термодинамічним шляхом при розрахунку процесу горіння.

Сумарна щільність теплового потоку від факела і кладки до дзеркала скломаси може бути розрахована за формулою:

$$q = 5,7 \cdot \varepsilon_6 \cdot \left[\left(\frac{T_2}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{cm}}{100} \right)^4 \right], \text{ кВт/м}^2 \quad (6.15)$$

Загальний тепловий потік, що падає на все дзеркало скломаси, знаходимо за формулою:

$$Q = q \cdot F_{дзер}, \text{ кВт.} \quad (6.16)$$

6.3. Тепловий баланс та коефіцієнт корисної дії печі

Витрати пального можуть бути визначені за емпіричними формулами, але найбільш точно вони мають бути розраховані з рівняння теплового балансу, що складається для варильної частини ванної печі. Застосування методу теплового балансу дозволяє не тільки визначити витрати пального,

але та розрахувати техніко-економічні показники роботи печі (різні ККД), окремі статті непродуктивних витрат теплоти, визначити приховані резерви для підвищення ефективності роботи печі та економії пального.

На рис. 6.6 наведена діаграма, що ілюструє найбільш типову схему теплових потоків у варильній частині ванної скловарної печі.

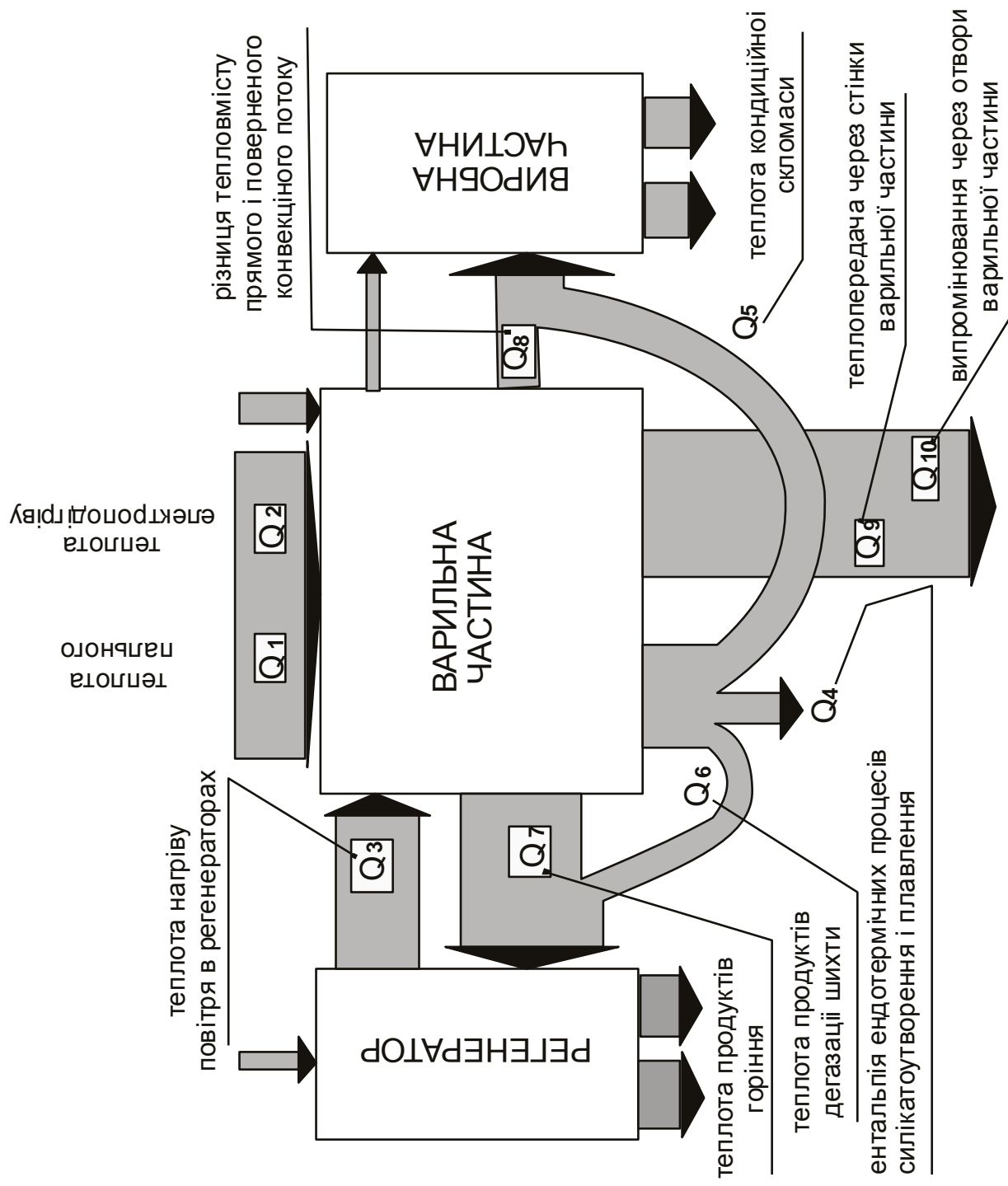


Рис. 6.6 – Діаграма теплових потоків варильної частини печі

Розмірність величин, що входять в рівняння теплового балансу – кВт. Витрати пального X , м³/с будуть фігурувати у розрахунках як невідома величина. На діаграмі вказані наступні види теплових потоків:

- Q_1 – теплота, що надходить у піч в результаті спалювання пального;
- Q_2 – теплота, що вноситься у піч при додатковому електропідігріванні;
- Q_3 – ентальпія підігрітого повітря, що надходить з регенератору у піч;
- Q_4 – теплота реакцій силікато- і склоутворення та теплота плавлення;
- Q_5 – теплота, що необхідна для нагріву скломаси до максимальної температури;
- Q_6 – теплота нагріву газів, що виділяються з шихти;
- Q_7 – ентальпія димових газів;
- Q_8 – ентальпія повторного нагріву зворотного потоку скломаси;
- Q_9 – втрати теплоти в навколишнє середовище через огороження варильної частини;
- Q_{10} – втрати теплоти випромінюванням через отвори варильної частини печі.

З урахуванням вищесказаного та відповідно до рис. 6.6 рівняння теплового балансу варильної частини матиме вигляд:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_9 + Q_{10} \quad (6.17)$$

6.3.1. Статті надходження

1. Теплота, що надходить у піч у результаті спалювання палива – Q_1
Розраховується за формулою:

$$Q_1 = Q_n \cdot X, \text{ кВт} \quad (6.18)$$

де X – витрати газу, м³/с (невідома величина).

2. Теплота, внесена в піч електропідігріванням – Q_2^*

3. Теплота, внесена в піч підігрітим у регенераторах повітрям – Q_3
Розраховується за формулою:

$$Q_3 = L_\alpha \cdot I_n \cdot X, \text{ кВт} \quad (6.19)$$

де L_α – практична витрата повітря на 1 м³ природного газу, м³/м³
 I_n – тепломісткість повітря (залежить від температури), кДж/м³
(обираємо з табл. 6.4).

Таблиця 6.4 – Тепломісткість повітря в залежності від температури

$t_n, \text{ }^\circ\text{C}$	750	800	850	900	950	1000	1050
$I_n, \text{ кДж/м}^3$	1036	1110	1186	1262	1339	1416	1492

6.3.2. Статті витрат

1. Тепловий ефект реакцій силікато- і склоутворення, та плавлення – Q_4

Розраховується за формулою:

$$Q_4 = (q_c + q_{пл}) \cdot G, \text{ кВт} \quad (6.20)$$

де q_c – тепловий ефект реакцій силікато- і склоутворення **, кДж/кг;
 $q_{пл}$ – теплота плавлення скла, кДж/кг;
 G – продуктивність печі за одну секунду, кг/с.

2. Теплота нагрівання скломаси до максимальної температури – Q_5

Розраховується за формулою:

$$Q_5 = q_m \cdot G, \text{ кВт}, \quad (6.21)$$

**Примітка. Ця стаття не є обов'язковою. Додаткове електронідегрівання є доцільним тому, що підвищує ККД печі і покращує умови варіння, особливо забарвлених стекел.*

де q_m – ентальпія скломаси на кінцевій стадії варіння, кДж/кг.

3. Теплота нагрівання газів, що виділяються із шихти (продуктів дегазації) – Q_6

Розраховується за формулою:

$$Q_6 = q_{газ} \cdot G, \text{ кВт} \quad (6.22)$$

де $q_{газ}$ – ентальпія продуктів дегазації шихти при температурі димових газів, що відходять з печі.

Величина $q_{газ}$ розраховується за формулою:

$$q_{газ} = 0,01 \cdot G_{ш} \cdot V_{нд} \cdot \{ [(\% (CO_2 + SO_2) \cdot C_{CO_2}) + \% H_2O \cdot C_{H_2O}] \cdot t_{н.г} + 2500 \cdot W \} \quad (6.23)$$

де $G_{ш}$ – витрати шихти на 1 кг скломаси, кг/кг;
 $V_{нд}$ – вихід продуктів дегазації, м³/кг шихти;
 $\% (CO_2 + SO_2) \%$; $\% H_2O$ – вміст відповідних газів в продуктах дегазації шихти, % об.;

C_{CO_2}, C_{H_2O} – теплоємність відповідних газів, кДж/(м³·К) (табл. 6.5);

$t_{н.г}$ – температура продуктів горіння, °С;

W – вологість шихти, % мас.;

2500 – теплота випаровування води, кДж/кг.

Таблиця 6.5 – Теплоємність газів у продуктах дегазації шихти та продуктів горіння, кДж/(К·м³)

$t, ^\circ\text{C}$	1300	1350	1400	1450	1500	1550	1600
CO ₂	2,290	2,302	2,314	2,325	2,336	2,346	2,356
H ₂ O	1,803	1,616	1,828	1,841	1,853	1,865	1,876
N ₂	1,425	1,430	1,435	1,440	1,444	1,449	1,453
O ₂	1,511	1,516	1,520	1,525	1,530	1,534	1,538

4. Витрати теплоти на нагрівання продуктів горіння – Q_7

Розраховуються за формулою:

$$Q_7 = V_{н.г} \cdot C_{н.г} \cdot t_{н.г} \cdot X, \text{ кВт} \quad (6.24)$$

де $C_{н.г}$ – теплоємність продуктів горіння, розраховується за адитивною формулою:

$$C_{н.г} = 0,01 \cdot \sum C_i \cdot (\%)_i, \text{ кДж/(м}^3 \cdot \text{К)} \quad (6.25)$$

де C_i – теплоємність кожного компонента продуктів горіння при температурі $t_{н.г}$, (див. табл. 6.5);

(% i) – відсотковий вміст кожного компонента (% об.).

5. Теплота, нагрівання зворотного конвекційного потоку – Q_8

Розраховується за формулою:

$$Q_8 = G \cdot (n - 1) \cdot (t_g - t_{cm}) \cdot C_c, \text{ кВт} \quad (6.26)$$

де G – продуктивність печі за одну секунду, кг/с;

t_g – температура скломаси у варильній частині печі, °С;

t_{cm} – температура скломаси у студковій частині печі, °С;

C_c – середня теплоємність скломаси в зазначеному інтервалі температур, кДж/(кг·К);

n – коефіцієнт потоку (*число Новакі*) – це відношення кількості скломаси, що надходить у виробну частину печі, до кількості скломаси, що виробляється. У печах з протокою може бути прийнято: $n = 2$.

Фізичним змістом величини Q_8 є вимушена витрата теплоти на повторний нагрів скломаси від t_{cm} до t_g .

6. Втрати теплоти через стінки – Q_9

Розрахунок проводиться по-різному для ділянок, що контактують із газовим простором печі (склепіння і підвісні стіни полуменевого простору) і тих, що контактують зі скломасою (стіни та дно ванни).

Схема і параметри теплопередачі через багат шарову стінку наведені на рис. 6.7.

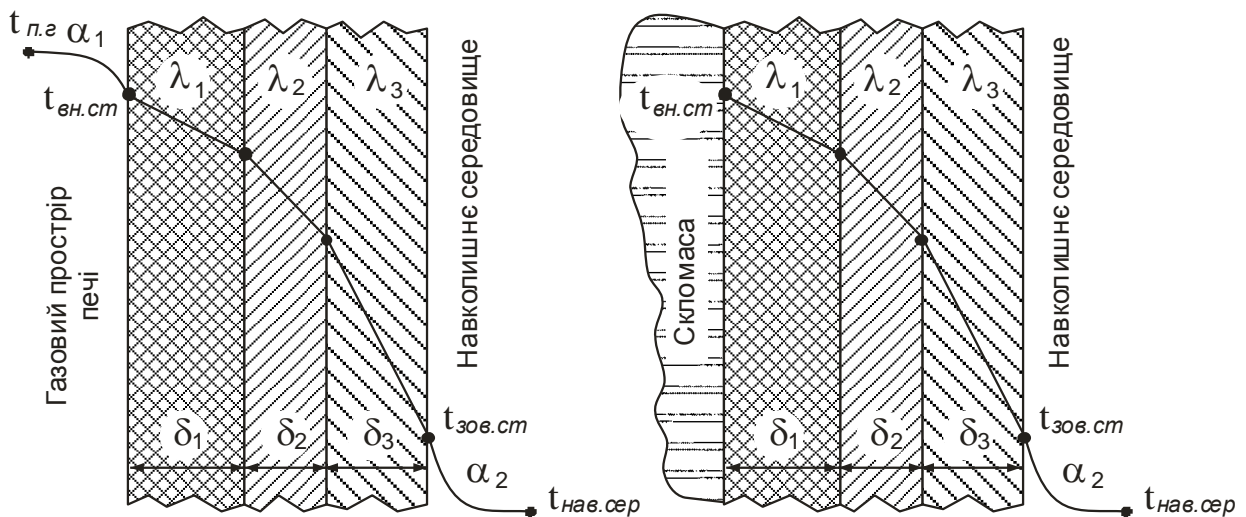


Рис. 6.7 – Схема і параметри теплопередачі через багат шарову стінку

Алгоритм розрахунку наступний.

1. Обираємо тип вогнетривкого та теплоізоляційного матеріалу для огорож. Задаємося товщиною кожного шару δ_i . Для кожного матеріалу визначаємо коефіцієнт теплопровідності λ_i і розраховуємо загальний термічний опір стінки:

$$\sum \frac{\delta_i}{\lambda_i}, (\text{м}^2 \cdot \text{К})/\text{Вт} \quad (6.27)$$

2. Задаємося температурами внутрішньої та зовнішньої поверхні огорож: $t_{\text{вн.ст.}}$ та $t_{\text{зов.ст.}}$.

Для зовнішньої поверхні ця температура на 200...300 °С вища, ніж температура навколишнього середовища (звичайно 20 °С).

Для внутрішньої поверхні огорож, що контактують із газовим простором, вона на 10...20 °С нижча за температуру газового простору $t_{\text{н.г}}$ (температуру продуктів горіння з попередніх розрахунків). Для внутрішньої поверхні огорож, що контактують зі скломасою, вона визначається її температурою в місці контакту.

Для дна вона на 150...250 °С нижча за температуру дзеркала скломаси. Для безбарвної скломаси при наявності бурління та донного електропідігрівання приймаються мінімальні значення цього перепаду. Для стін басейну приймається як середня арифметична температур дзеркала та дна скломаси.

3. Розрахунок коефіцієнтів тепловіддачі α_1 і α_2 для огорож, які вищі дзеркала (контакт з полуменим простором) та α_2 – для огорож, які нижчі дзеркала (контакт зі скломасою).

Обидва коефіцієнти тепловіддачі можна представити як суму конвективної і радіаційної складових:

$$\alpha = \alpha_{\text{конв}} + \alpha_{\text{рад}}, \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}). \quad (6.28)$$

Конвективна складова залежить від перепаду температур між газовим середовищем і поверхнею стінки Δt , а також від орієнтації стінки щодо теплового потоку (коефіцієнт k):

$$\alpha_{\text{конв}} = k \sqrt[4]{\Delta t}, \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}). \quad (6.29)$$

$k = 3,3$ – для горизонтальної стінки при тепловіддачі нагору;

$k = 2,6$ – для вертикальної стінки при тепловіддачі убік;
 $k = 1,6$ – для горизонтальної стінки при тепловіддачі униз.

Таким чином, при розрахунку α_1 для огорож, які вищі дзеркала скломаси:

$$\Delta t = t_{n.z.} - t_{вн.пов} \quad (6.30)$$

При розрахунку α_2 для огорож, які вищі та нижче дзеркала:

$$\Delta t = t_{зов.ст} - t_{нав.сер.} \quad (6.31)$$

Радіаційна складова визначається тим же перепадом температур Δt і щільністю радіаційного потоку $q_{рад}$:

$$\alpha_{рад} = \frac{q_{рад}}{\Delta t}, \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}) \quad (6.32)$$

Щільність радіаційного потоку при обчисленні $q_{рад}$ для огорож, які вищі рівня скломаси розраховується за формулою:

$$q_{рад} = 5,7 \cdot \varepsilon_z \cdot \left(\frac{T_{n.z.}}{100} \right)^4 \cdot A, \text{ Вт}/\text{м}^2 \quad (6.33)$$

де ε_z – ступінь чорноти газового простору (з попередніх розрахунків);
 $T_{n.z.}$ – температура продуктів горіння, К. (тут і далі у формулах теплообміну випромінюванням температура – в градусах Кельвіна, К);
 A – поправка на зворотне випромінювання:

$$A = 1 - \left(\frac{T_{вн.ст}}{T_{n.z.}} \right)^{3,6} \quad (6.34)$$

При розрахунку радіаційної складової коефіцієнта тепловіддачі α_2 (у навколишнє середовище) щільність теплового потоку:

$$q_{рад} = 5,7 \cdot \varepsilon_{ст} \cdot \left[\left(\frac{T_{зов.ст}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{нав.сер.}}{100} \right)^4 \right], \text{ Вт}/\text{м}^2, \quad (6.35)$$

де $\varepsilon_{ст}$ – ступінь чорноти зовнішньої стінки огорож (може бути прийнята рівною 0,8...0,9).

4. Розрахунок коефіцієнтів теплопередачі для всіх ділянок

Для огорож, які вищі дзеркала:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}, \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}). \quad (6.36)$$

Для огорож, які нижчі дзеркала:

$$K = \frac{1}{\sum \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}, \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}). \quad (6.37)$$

5. Розрахунок щільності теплових потоків через характерні ділянки:

$$q = K \cdot \Delta T, \text{ Вт}/\text{м}^2, \quad (6.38)$$

де ΔT – для огорож, які вищі дзеркала:

$$\Delta T = t_{н.г.} - t_{нав.сер.}; \quad (6.39)$$

ΔT – для огорож, які нижче дзеркала:

$$\Delta T = t_{вн.ст.} - t_{нав.сер.} \quad (6.40)$$

6. Перевірка обраних температур стінки

Оскільки всі коефіцієнти тепловіддачі α залежать від температур зовнішніх поверхонь огорож, які початково невідомі, то необхідно зробити перевірковий розрахунок їхніх значень.

Для огорож, які вищі дзеркала скломаси, перевіряються обидві температури:

$$t_{вн.ст.} = t_{н.г.} - \frac{q}{\alpha_1} \quad \text{та} \quad t_{зов.ст.} = t_{нав.сер.} + \frac{q}{\alpha_2} \quad (6.41)$$

Для огорож, які нижчі дзеркала скломаси, перевіряють останню температуру.

У випадку розбіжності між значеннями температур, що задаються, і отриманих у результаті перевірконого розрахунку необхідно задати нові значення, а розрахунок повторити від п. 2 поточних розрахунків. Такий перерахунок необхідно повторювати доти, поки розбіжність не буде становити одиниці градусів (за методом ітерацій).

У підсумку розрахунок втрат теплоти через всі огорожі печі проводиться за формулою:

$$Q_9 = 0,001 \cdot q \cdot F, \text{ кВт} \quad (6.42)$$

де F – площа кожної характерної ділянки, м^2 .

7. Втрати випромінюванням через отвори печі – Q_{10}

Розраховуються також для характерних ділянок, які поєднані подібністю геометрії та терморадіаційних характеристик за формулою:

$$Q_{10}^n = 0,0057 \cdot F \cdot \left[\left(\frac{T_{\text{випр}}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{\text{нав.сер}}}{100} \right)^4 \right] \cdot \varphi, \text{ кВт}, \quad (6.43)$$

де $T_{\text{випр}}$ – температура випромінювача, К. Може бути температура факелу, продуктів горіння і т.ін.;

$T_{\text{нав.сер}}$ – температура навколишнього середовища, К (для завантажувальної кишені – це температура повітря в цеху, для впускників пальника – середня температура задньої стінки пальників для двох циклів: евакуація продуктів горіння і нагрівання повітря);

F – сумарна площа отворів: впускників пальників або завантажувальних кишень;

φ – коефіцієнт діафрагмування, що залежить від геометрії отвору, визначається за графіком (рис. 6.8).

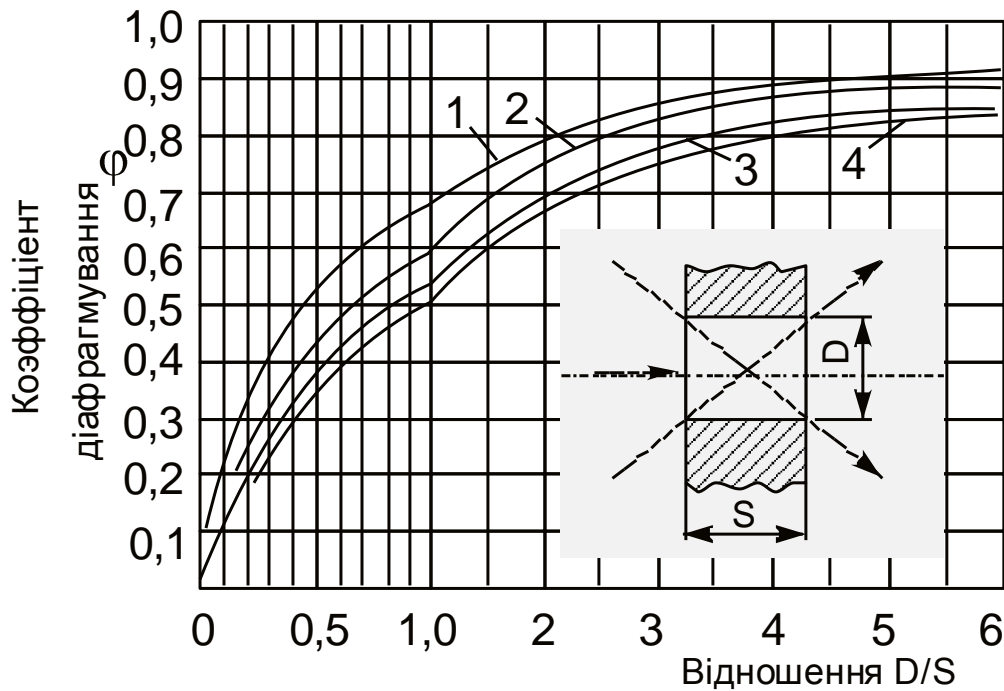


Рис. 6.8 – Графік для визначення коефіцієнта діафрагмування:
 1 – прямокутний витягнутий отвір (щілина); 2 – прямокутний отвір (2:1);
 3 – квадратний отвір; 4 – круглий отвір.

У підсумку, втрати тепла через всі отвори визначається як сума:

$$Q_{10} = \sum Q_{10}^n, \text{ кВт.} \quad (6.44)$$

6.3.3. Розв'язок рівняння теплового балансу

Знайдені величини статей приходу і витрат $Q_1 \dots Q_{10}$ підставляються у рівняння теплового балансу (6.17). У трьох статтях: Q_1 , Q_3 і Q_7 як співмножник присутня невідома величина витрати газу X . Розв'язуючи лінійне рівняння відносно X , визначаємо витрати газу.

На цій стадії проектування треба скласти таблицю статей теплового балансу. За даними таблиці для наочності будується діаграма або гістограма балансу всіх статей. На заключній стадії цього етапу проектування розраховується ККД печі:

$$ККД = \frac{Q_4 + Q_5 + Q_6}{Q_1 + Q_2} \cdot 100, \%. \quad (6.45)$$

6.4. Розрахунок регенераторів

Основними вихідними даними для розрахунку регенераторів є: вихід димових газів після горіння ($\text{м}^3/\text{с}$) або витрати повітря на це горіння ($\text{м}^3/\text{с}$). Вони отримані в попередніх розрахунках. Саме перший агент є джерелом нагрівання насадки регенератора, а другий – той, що сприймає накопичену теплоту, нагріваючись при цьому. Насадка регенератора поперемінно то акумулює теплоту, то її віддає.

Іншим вихідним параметром для розрахунку регенератора є температура продуктів горіння, які покидають полуменевий простір. Вони надходять у насадку з дещо меншою температурою (на $100\text{...}150\text{ }^\circ\text{C}$). Температура повітря, що надходить у насадку може бути прийнятою в межах від 50 до $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Основна ціль розрахунку регенератора – забезпечити нагрівання повітря, що йде на горіння, до заданої температури.

Розрахунок регенератора достатньо складний. В його основу покладені процеси теплопередачі від гарячих димових газів до керамічного матеріалу насадки (у першому циклі), і потім зворотний процес тепловіддачі від насадки до повітря (у другому циклі). Температурне поле в матеріалі насадки – нестационарне. Визначальними параметрами таких розрахунків мають бути коефіцієнти теплопередачі. Вони у свою чергу залежать від параметрів газового середовища і матеріалу вогнетриву насадки. Кінцевим результатом таких розрахунків має бути визначення загальної поверхні усіх елементів насадки, яка забезпечить найбільш раціональне поперемінне нагрівання та охолодження. Визначивши геометрію елементів насадкових виробів, їх розташування в порожнині шахти регенератора, можна розрахувати загальний об'єм насадки. Дуже принциповим є співвідношення площі насадки у плані та її висоти. При збільшенні висоти і одночасному зменшенні площі в плані погіршується аеродинаміка проходження газів. Насадка чинить більший аеродинамічний опір, але при цьому покращуються умови теплопередачі. Гази більш тривалий час перебувають в зоні теплообміну. Саме через це при будівництві скловарних печей переважає тенденція проектування високих регенераторів. Вони дають змогу досягнення найбільш високих температур нагрівання повітря.

Площа регенератора у плані складається з двох складових. У горизонтальному перетині є одна частка площі, що припадає на вогнетрив, інша – на порожнини між деталями насадки. Принциповою для розрахунків є ця друга складова. Саме через ці перерізи проходять димові гази або повітря. Сумарна площа таких порожнин в плані має назву «площі у світлі». Відношення сумарної площі порожнин в кожному перетині до

загальної площі залежить від геометрії елементів насадки та їх розташування. Таке співвідношення приблизно перебуває у межах $\omega = 0,4 \dots 0,6$.

При проектуванні скловарної печі буде достатньо обмежитись наступною спрощеною схемою розрахунків.

Вихідні дані:

Витрати газу: $\text{м}^3/\text{с}$.

Температура повітря: на вході і виході з насадки.

Температура газів: на вході і виході з насадки.

Розрахунок:

1. В залежності від значення витрат природного газу з діаграми (рис. 6.9) визначаємо загальну площу насадки у плані F (м^2).

2. Визначаємо площу насадки «в світлі» $F_{\text{св}}$, м^2 :

$$F_{\text{св}} = F \cdot \omega, \text{ м}^2, \quad (6.46)$$

де $\omega = 0,4 \dots 0,6$.

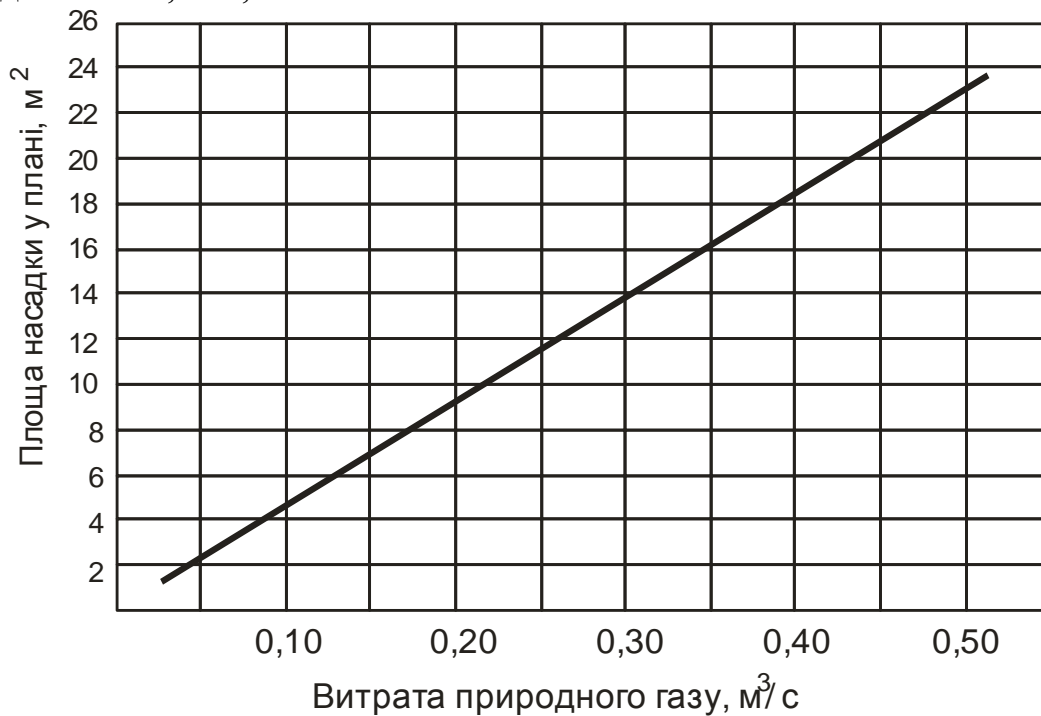


Рис. 6.9 – Залежність площі насадки (у плані) типових регенераторів скловарної печі від витрати природного газу для середньостатистичних умов скловаріння

3. В залежності від температури димових газів, що надходять у насадку, та необхідної температури підігріву повітря визначаємо висоту насадки з діаграми (рис. 6.11).

6.5. Аеродинамічний розрахунок печі

Розрахунок виконується в два етапи – окремо для повітря та димових газів.

В основу розрахунків покладено рівняння Бернуллі:

$$P_{геом} + P_{ст} + P_{дин} + P_{втр} = const, \quad (6.47)$$

де P – напір (відповідно: геометричний, статичний, динамічний та втрачений).

6.5.1. Геометричний напір

Геометричний напір – це потенційна енергія газу в гравітаційному полі Землі. Геометричний напір присутній завжди, коли густина газу (ρ_r) в порожнині відрізняється від такої для зовнішнього повітря ($\rho_{пов}$). Розраховується за формулою:

$$P_{геом} = H \cdot g \cdot (\rho_{нов} - \rho_c), \text{ Па} \quad (6.48)$$

де H – висота газового стовпа, м
 g – прискорення вільного падіння ($9,8 \text{ м}^2/\text{с}$).

В порожнинах печі гаряче повітря та димові гази мають завжди меншу густину ніж зовнішнє повітря ($\rho_{нов} = 1,29 \text{ кг/м}^3$). Через це їм властиво підійматися. Завдяки цьому повітря довільно надходить в піч, підіймаючись через регенератор. Ця тенденція є на заводі тому, щоб димові гази опускалися через регенератор для евакуації з печі. Для подолання цього явища слугує димар, в якому геометричний напір має перевищувати негативний напір в регенераторі.

Геометричний напір завжди має враховуватися, коли канали мають суттєву протяжність у вертикальному напрямку, і це саме випадок скловарних печей. Густина газу ρ_r (повітря та диму) значно залежить від температури, яка суттєво змінюється з висотою. Через це доречно перепад висот розбивати на ділянки з певною середньою температурою. При розрахунку геометричних напорів в скловарній печі прийнято загальний перепад висот між середнім рівнем лежача, що сполучається з клапаном

забірником повітря та основою димаря, та середнім рівнем впускника пальника розбивати на три ділянки: від лежачка до насадки регенератора (h_1), саму насадку (h_2) та від насадки до впускника (h_3).

Тоді загальний геометричний напір в регенераторах (позитивний – для повітря та негативний для димових газів) може бути розрахований за формулою:

$$P_{geom} = g \cdot [h_1 \cdot (1,29 - \rho_{21}) + h_2 \cdot (1,29 - \rho_{22}) + h_3 \cdot (1,29 - \rho_{23})], \text{ Па} \quad (6.49)$$

де $\rho_{21}, \rho_{22}, \rho_{23}$ – середня густина газів (повітря або диму) на відповідних ділянках h_1, h_2, h_3 .

Густина газів залежить від температури і визначається за формулою:

$$\rho_t = \rho_0 \cdot \frac{273}{273 + t}, \text{ кг/м}^3 \quad (6.50)$$

де ρ_0 – густина газів для нормальних умов (0°C) (для повітря, як зазначалось, дорівнює $1,29 \text{ кг/м}^3$, для димових газів це значення одержано при розрахунку процесу горіння);

t – середня температура газів (повітря або диму) на кожній ділянці ($^\circ\text{C}$). Ці температури приймаються конструктивно за логікою процесу нагрівання повітря і охолодження димових газів. Ключовими температурами є температури ($^\circ\text{C}$) низу (t_n) та верху (t_g) насадки для кожного циклу.

Середня температура в насадці визначається як середньо-геометрична:

$$t = \sqrt[2]{[(273 + t_n) \cdot (273 + t_g)]} - 273, \text{ }^\circ\text{C} \quad (6.51)$$

Середні температури нижче насадки визначаються як середньоарифметичні між температурами низу насадки і температурою в піднасадковій камері (відповідно для циклу нагрівання та охолодження). Середні температури вище насадки визначаються як середньоарифметичні між температурами верху насадки і температурою на впускнику пальника (також відповідно для циклу нагрівання та охолодження).

6.5.2. Статичний та динамічний напір

Статичний напір – це потенційна енергія міжмолекулярної взаємодії в газі. Враховується завжди, коли тиск в замкненій порожнині вище, ніж у навколишньому середовищі. В порожнинах скловарних печей тиск приблизно дорівнює атмосферному. Тому він в аеродинамічних розрахунках, як правило не фігурує. Винятком можуть бути випадки, коли виникає необхідність встановлення вентиляторів або димотягів.

Динамічний напір – це кінетична енергія газу, який рухається. Динамічний напір визначається як:

$$P_{дин} = \frac{W^2}{2} \cdot \rho_z, \text{ Па} \quad (6.52)$$

де W – швидкість газового потоку, м/с;
 ρ_z – густина газу, кг/м³.

Значення динамічного напору для кожної характерної ділянки каналу покладені в основу обрахунків місцевих втрат напору і втрат на тертя. Динамічний напір в газо-повітряних трактах постійно змінюється в залежності від площі поперечного перерізу і температури.

При аеродинамічному розрахунку печі буде необхідним знання значень динамічного напору для усіх характерних ділянок тракту, де матимуть місце втрати напору.

Обчислення проводяться в наступній послідовності:

- На основі відомих витрат повітря або димових газів, приведених до нормальних умов (0 °С) – V_0 , м³/с, обчислюються такі витрати для даної температури t °С:

$$V_t = V_0 \cdot \frac{273 + t}{273}, \text{ м}^3/\text{с} \quad (6.53)$$

- На основі конструктивних міркувань щодо площі поперечного перерізу в даній ділянці, F , м², обчислюється швидкість газового потоку при даній температурі:

$$W_t = \frac{V_t}{F}, \text{ м/с} \quad (6.54)$$

- Розраховується густина газів при даній температурі (за формулою (6.50)).
- Обчислюється динамічний напір за формулою (6.52).

6.5.3. Втрати напору

Втрати напору складаються з двох складових: місцевих втрат (P_m) та втрат на тертя (P_m):

$$P_{втр} = P_m + P_m, \text{ Па} \quad (6.55)$$

Місцеві втрати напору з'являються завжди, коли відбувається зміна конфігурації потоку газу. Кінетична енергія газу витрачається на місцеві збурення, удари молекул об стінки каналу, турбулізацію тощо. Втрати напору розраховуються як певна частка від динамічного напору:

$$P_m = P_{дин} \cdot \zeta, \text{ Па} \quad (6.56)$$

де ζ – коефіцієнт місцевих втрат напору.

Цей коефіцієнт буде тим більший, чим кардинальніше змінюється геометрія газо-повітряного каналу. Типові варіанти зміни конфігурації наступні.

- Вхід повітря з атмосфери в певний отвір (повітряний клапан) або вихід димових газів в атмосферу з отвору димаря.
- Будь-які повороти каналів, які можуть відбуватися під різними кутами, раптово або плавно.
- Будь-яка зміна площі поперечного перерізу каналу (звуження або розширення). Воно може бути так само раповим або плавним.
- Розгалуження або збирання потоку – роздавальний або збиральний трійник.
- Будь-яка перешкода на шляху потоку: дросельна заслінка, шибер тощо.

Особливі місцеві втрати повітря або газу зазнають при проходженні через насадку регенератора. Потік газу при цьому зазнає багаторазове завихрення та турбулізацію.

Втрати напору також відбуваються при так званому терті газу об стінки каналу. Розраховуються за формулою:

$$P_m = P_{дин} \cdot \xi \cdot L/d_{зв}, \text{ Па} \quad (6.57)$$

де ξ – коефіцієнт тертя, залежить від шорсткості стінок, для керамічних стінок з достатньою точністю може бути прийнятим 0,04,

L – довжина каналу, м,

$d_{зв}$ – зведений діаметр каналу, м.

Зведений діаметр каналу розраховується за формулою:

$$d_{зв} = 4F/p, \text{ м} \quad (6.58)$$

де F – площа поперечного перерізу каналу будь-якої форми, м²,

p – периметр каналу в даному перерізі, м.

Як наслідок формули (6.54), втрати на тертя мають суттєве значення при довгих і вузьких каналах.

6.5.4. Аеродинамічні розрахунки повітряного та димового тракту

Вихідні дані:

Витрати повітря на горіння або вихід димових газів, приведені до нормальних умов (з попередніх розрахунків) – V_0 , м³/с.

Густина повітря або димових газів, приведені до нормальних умов – ρ_0 , кг/м³.

Перепади висот характерних ділянок на шляху повітря та димових газів: h_1, h_2, h_3 .

Середні температури на цих ділянках (для повітря або димових газів).

Перелік характерних ділянок, де газовий потік змінює свою геометрію.

Значення температур повітря або димових газів в цих ділянках.

Площі поперечного перерізу на цих ділянках.

Особливості геометрії цих ділянок і визначення коефіцієнта місцевих втрат.

Геометрія та температура відносно вузьких та протяжних каналів для визначення втрат на тертя.

Розрахунки:

1. Обчислюють загальний геометричний напір, що створиться повітрям, яке підіймається в регенераторі, або напір, що мають переборювати димові гази, які опускаються в регенераторі за формулою (6.49) – P_{geom} .

2. Обчислюють суму усіх місцевих втрат за формулою (6.52) – ΣP_m , Па.
3. Обчислюють суму усіх втрат на тертя за формулою (6.53) – ΣP_m , Па.
4. Обчислюють загальні втрати напору:

$$P_{вт} = \Sigma P_m + \Sigma P_m, \text{ Па} \quad (6.59)$$

Підсумок розрахунків для повітряного та димового тракту є різним.

Для повітряного тракту геометричний напір є тою рушійною силою, що змушує повітря самочинно надходити в піч. Для цього порівнюється значення $P_{геом}$ та $P_{вт}$. Якщо $P_{геом} > P_{вт}$, то повітря самочинно надходитиме в піч. В протилежному випадку необхідно передбачити примусове нагнітання повітря вентилятором.

Для димового тракту геометричний напір ($P_{геом}$), так само, як і всі втрати напору ($P_{вт}$), протидіють евакуації димових газів з печі. Примусова евакуація здійснюється за допомогою димаря. Гарячі димові газі, що перебувають у порожнині димаря, піднімаючись, створюють геометричний напір, який створює розрідження біля своєї основи ($-P_{дим}$). Його значення за абсолютною величиною має бути більшим за ($P_{геом} + P_{вт}$):

$$P_{дим} > (P_{геом} + P_{вт}), \text{ Па.} \quad (6.60)$$

Розрахунок димаря:

Вважають, що температура димових газів біля основи димаря не повинна перевищувати 300 °С. Температура димових газів на верхньому зрізі димаря – невідома величина. Вважається, що падіння температури в димарях становить 2...3 °С/м. Середньостатистична висота димарів скловарних печей становить 40...60 м. Таким чином, можна очікувати, що температура впаде приблизно на 120 °С і на виході становитиме 180 °С. Середня температура становитиме 240 °С.

Густина газів в димарі розраховується за формулою (6.50).

З оглядом на формулу (6.48) розраховується висота димаря:

$$H_{дим} = 1,3 \cdot \frac{P_{геом} + P_{вт}}{g \cdot (\rho_{нов} - \rho_2)}, \text{ м.} \quad (6.61)$$

Наведений розрахунок є дещо спрощеним. Теоретично мали би бути враховані втрати напору в самому димарі. Але, це не є принциповим,

оскільки вводиться коефіцієнт 1,3, який враховує можливі похибки у розрахунках та можливі несприятливі атмосферні явища.

6.6. Контрольні завдання та запитання

1. Чому при розрахунку теплообміну в полуменовому просторі печі потрібні дані про вміст трьохатомних газів?
2. Що таке ефективна товщина газового шару?
3. Як ступінь чорноти газів залежить від ефективної товщини газового шару і температури?
4. Чому вводиться поправочний коефіцієнт на тиск водяної пари?
5. Що покращить умови теплообміну: збільшення або зменшення ступеня чорноти?
6. Які температури фігурують у розрахунках теплообміну в полуменовому просторі печі?
7. Серед таких температур – яка є найвищою і яка найнижчою? Яким є можливий діапазон варіації значень таких температур?
8. Чому ці температури використовуються за шкалою Кельвіна?
9. З точки зору підвищення ефективності теплопередачі, що доцільніше: підвищення вмісту парів води та вуглекислого газу, або зменшення?
10. При всіх однакових інших умовах, в якому разі потужність променистого теплового потоку від факелу до дзеркала скломаси буде більшою: при високому чи низькому склепінні?
11. Назвіть статті надходження і витрат теплоти при розрахунку теплового балансу варильної зони печі.
12. Яка розмірність статей теплового балансу печі?
13. Від чого залежить кількість теплоти, внесеної в піч підігрітим повітрям?
14. Чи залежить теплота реакцій силікато- і склоутворення від виду сировинних матеріалів і яким чином?
15. Для якої температури визначається теплота нагрівання газів (продуктів дегазації) і чому?
16. Як зміниться теплота нагрівання газів (продуктів дегазації) якщо збільшити вміст зворотнього склобою у шихті?
17. Чому збільшення коефіцієнту потоку зменшить ККД печі?
18. Чому коефіцієнти тепловіддачі для огорож полуменового простору печі складаються з двох складових? Яким є їх фізичний зміст?
19. Чому конвективна складова теплового потоку залежить від орієнтації стінки в просторі?
20. Чому відрізняються формули розрахунку коефіцієнтів теплопередачі для огорож, які вищі та нижчі дзеркала скломаси?

21. Чому при обчисленні теплопередачі через стінки печі здійснюється перевірка обраних температур стінки?
22. Який фізичний зміст коефіцієнту діафрагмування отворів печі, яка його розмірність, від яких геометричних параметрів він залежить?
23. Від чого залежить ККД печі?
24. Як зміниться ККД печі при додатковому електропідігріві та чому?
25. Які конструктивні заходи нададуть змогу підвищувати ККД печі?
26. Яка функціональна роль регенератора?

ГЛАВА 7. ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ ТА ОБРОБКИ СКЛОВИРОБІВ

7.1. Способи формування скловиробів

Формування скла – це процес перетворення скломаси в скляні вироби різного призначення. При формуванні тісно переплітаються один з одним явища теплопровідності, променистого (а в деяких випадках і конвективного) теплообміну і течії рідини (скломаси), в'язкість якої змінюється в широких межах.

Одною з характерних рис склоутворюючих розплавів є здатність їх до поступового твердіння при переході з рідкого у твердий стан. Основною властивістю, що визначає цей процес, є в'язкість. У виробничих умовах перетворення розплавленої скломаси в готовий виріб, що відбувається в процесі формування, характеризується безперервним наростанням в'язкості. Загальний хід цього процесу в часі обумовлений двома найбільш характерними і важливими його стадіями: формоутворення і фіксації форми.

На стадії формоутворення пластичній скломасі надають необхідну конфігурацію майбутнього виробу. Поводження скломаси на цій стадії визначається її реологічними і поверхневими властивостями – в'язкістю, поверхневим натягом, і характером температурної зміни цих властивостей.

На стадії фіксації форми в результаті твердіння скломаси закріплюється конфігурація відформованого скловиробу, характер якого обумовлений видом виробу (скла) і застосуванням способом його охолодження. Важливу роль на цій стадії формування відіграють також особливості зміни реологічних властивостей скломаси при її охолодженні; швидкість охолодження скломаси, що залежить від її теплофізичних властивостей і умов навколишнього середовища, і швидкість твердіння скла, що обумовлена характером його охолодження.

Основними характеристиками процесу формування скла є: робочий інтервал в'язкості скломаси і відповідний йому температурний інтервал формування, час проходження робочого інтервалу в'язкості (тривалість формування).

Робочий інтервал в'язкості встановлює межі зміни в'язкості скломаси при формуванні до моменту, коли зовнішній шар виробів затвердіває настільки, що перешкоджає деформації виробу.

При будь-якому способі формування мають місце два процеси: деформування (формозміна) скломаси і її поступове твердіння внаслідок охолодження. Повний час формування звичайно визначається часом твердіння скломаси, тому що час деформування менше часу твердіння.

При формуванні скловиробів вирішальне значення мають хімічний склад скла, вид формуючих пристроїв і характер їхнього контакту зі скломасою при формуванні, температурний режим виробу і форми, умови охолодження. Кожний з цих факторів впливає на швидкість твердіння скломаси, що в остаточному підсумку визначає якість виробу і продуктивність склоформуючих машин.

Найбільш складним є процес механізованого формування порожніх скловиробів на склоформуючих машинах. На сучасних машинах цей процес, як правило, протікає в кілька стадій – подача скломаси на формування, попереднє і остаточне формування, охолодження. При механізованому формуванні скловиробів до основних технологічних властивостей скла – в'язкості та швидкості твердіння – пред'являються досить складні вимоги. У випадку механізованого формування склотари при утворенні краплі в'язкість не повинна занадто швидко збільшуватися зі спадом температури. При влученні в чорнову форму і за час перебування там в'язкість скломаси повинна також змінюватися досить повільно для того, щоб відбулося якісне оформлення горла та кульки. У чистовій же формі після остаточного видування і після видачі з машини в'язкість і швидкість твердіння повинні збільшуватися для того, щоб утримати зовнішню форму від деформування під дією сил ваги та поверхневого натягу.

Таким чином, для механізованого формування при виборі складу скла та умов охолодження доводиться враховувати весь комплекс вимог, що визначає, в остаточному підсумку, швидкість твердіння скла, а, отже, продуктивність машин і якість продукції.

Основні методи оформлення скловиробів з розплаву є наступними.

Пресування — для виготовлення суцільних (масивних) або порожніх виробів, різноманітних за формою, розмірами і призначенню: будівельні блоки, лінзи, призми, плитки, екрани, конуси для електронно-променевих трубок і інші вироби побутового, тарного, світлотехнічного скла та ін.

Видування — для виготовлення великого асортименту порожністих виробів із сортового, тарного, електротехнічного, хіміко-лабораторного, медичного і інших видів стекол.

Пресовидування — для виробництва широкогорлих товстостінних порожністих виробів: харчової, медичної, парфумерної, хімічної і іншої скляної тари.

Відцентрове формування — для виготовлення товстостінних порожністих виробів зі світлотехнічного, електровакуумного, технічного і художнього скла.

Витягування — для формування плоского або рифленого листового скла, скляних труб, трубок і стрижнів, скляної плівки, скляного волокна.

Прокатка — для формування плоского, візерункового армованого, профільованого і хвилястого скла.

Формування на підложці з розплавленого металу (флоат метод) — для одержання листового скла з полірованою поверхнею. Може також бути застосовано в поєднанні зі способами прокатки і витягування.

Раздув струменя скломаси — для виготовлення штапельного скляного волокна, нетканого полотна зі скловолокна.

Молірування — для виробництва заготовок оптичного скла, скульптурних і декоративних виробів, панорамного скляного та загартованого листового скла для автомобільного та інших видів транспорту, сферичних відбивачів.

Спінювання — для виготовлення піноскла у вигляді блоків, плит, крихти і інших виробів теплоізоляційного, звукоізоляційного та іншого технічного призначення.

Виливка — для виробництва суцільних (масивних) блоків-заготовок або великогабаритних спеціальних виробів.

Формуюча машина при будь-якому способі формування призначена для зміни форми заготовки за допомогою придатного для цього інструмента та непрямого або безпосереднього відводу тепла від скломаси. Орієнтовні параметри найпоширеніших способів формування скловиробів наведені в табл.7.1.

Таблиця 7.1 – В'язкісні і температурні інтервали для основних способів формування скловиробів

Способи формування	Температура, °С	Робочий інтервал в'язкості, Па·с	Тип виробів
Пресування	650...1050	$10^3 \dots 4 \cdot 10^7$	Склоблоки, лінзи, призми, плитки, екрани, ізолятори, посуд
Пресо-видування	700...1100	$10^3 \dots 4 \cdot 10^7$	Вироби із широким горлом: консервні банки і інша тара.
Видування	750...1100	$5 \cdot 10^2 \dots 5 \cdot 10^6$	Вузькогорла склотара: пляшки різних емностей, вироби сортового посуду та художнього скла
Витягування	700...1050	$10^3 \dots 10^7$	Листове скло, скляні дроти, труби
Прокатка	800...1150	$10^2 \dots 10^6$	Листове скло
Відцентрове формування	800...1150	$10^2 \dots 10^6$	Порожні скляні вироби, конуса для електронно-променевих трубок
Формування на розплаві металу	1000...1200	$10^2 \dots 10^5$	Листове скло

7.2. Пресування

Пресування — це деформування порції скломаси у формі під тиском – найбільш простий, одностадійний метод формування штучних скляних виробів з повним оформленням виробів формуючим інструментом. Завдяки тому, що формування пресуванням за один прийом дає закінчений виріб, причому в одній формі, то це єдина форма є відразу чистою та остаточною.

При виробництві штучних скляних виробів методом пресування застосовуються пряме і непряме (литтєве) пресування.

Пряме пресування застосовується при одержанні виробів, що мають розвинену внутрішню порожнину (сортовий посуд, пустотілі склоблоки та ін.). У конструкції прес-форм немає поділу на камеру пресування і камеру формування. Обидві вони об'єднані в одну камеру. Керн виконує одночасно дві функції: з одного боку, він служить інструментом, формуючим внутрішню порожнину виробу, з іншого боку, він є органом

склоформуючої машини, що передає зовнішній тиск на скломасу, що формується. Маса краплі в цьому випадку точно відповідає масі майбутнього виробу. При цьому способі не буває відходів скломаси.

Для виробництва скловиробів пресуванням застосовують ручні, напівавтоматичні і автоматичні преси.

Схеми процесів ручного і механізованого прямого пресування наведені на рис.7.1. Типовими деталями формового комплексу при виробленні скляних виробів є: форма (матриця), призначення якої формувати зовнішні обриси виробів; kern (пуансон), призначення якого формувати внутрішні обриси виробів, а також передавати на скломасу зусилля, що пресує, від відповідного органа склоформуючої машини; пресове кільце, призначення якого замикає камеру формування на ділянці між формою та керном і формувати верхній край виробів.

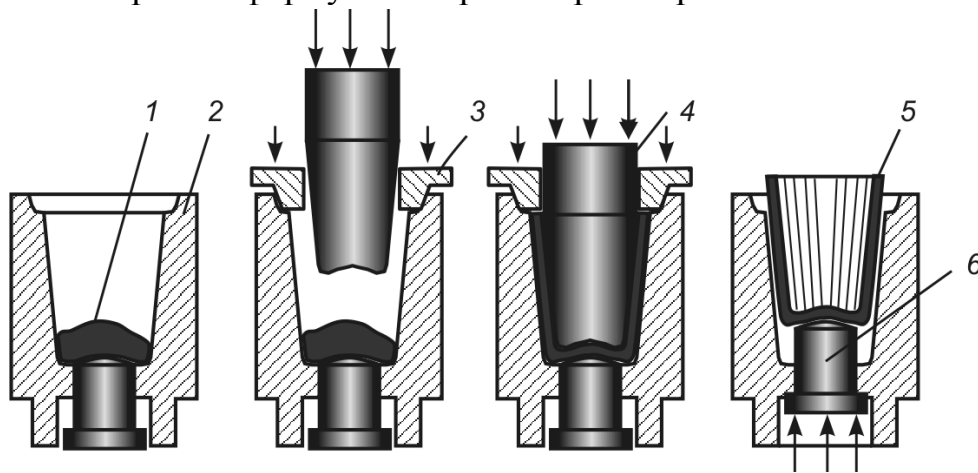


Рис. 7.1. Технологічна схема пресування:
1 — скло, 2 — прес-форма, 3 — кільце, 4 — пуансон,
5 — виріб, 6 — піддон

Необхідне зусилля пресування залежить від розмірів і форми виробу і буде тим більше, чим більше діаметр і висота виробу та тонше його стінки.

Незважаючи на простоту конструкції пресувальної машини, що у порівнянні з іншими автоматами склоробного виробництва не вимагає високої кваліфікації обслуговуючого персоналу, спосіб пресування має ряд істотних недоліків.

- Важко одержати тонкостінні вироби, тому що внаслідок тепловіддачі формуючим поверхням тонкий шар скла швидко остигає та втрачає свою текучість.
- Важко виробляти вироби складної конфігурації.
- Неможливо формувати вироби, що розширюються донизу або мають на своїх, стінках виступи або поглиблення складної конфігурації.

- Вироби мають круту поверхню, на ній виступають шви і нерівності. Останній недолік (відсутність рівної та блискучої поверхні) може бути усунутий застосуванням вогневого полірування, однак ця операція здорожує собівартість продукції.

Способом пресування виготовляють вироби діаметром від 10 до 650 мм, висотою від 10 до 350 мм зі стінками товщиною від 2 до 55 мм, масою від 20 до 10000 г.

Пресування виконують механізованим і ручним способами.

Непряме пресування застосовується при виробленні суцільних масивних скляних виробів, що не мають розвиненої внутрішньої порожнини, наприклад скляні пробки та т.п. Форми при цьому методі мають роздільні камеру пресування та камеру формування (рис. 7.2).

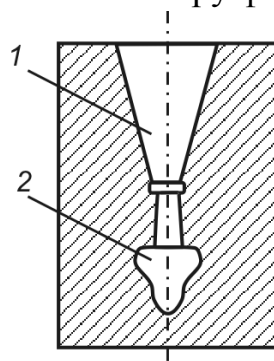


Рис. 7.2. Форма для непрямого пресування
1 – камера пресування; 2 – камера формування

У цьому випадку керн не є формуючим інструментом, а служить тільки для передачі тиску на скломасу. Тиск викликає примусове переміщення скломаси з камери пресування в камеру формування і щільне заповнення камери формування, що надає форму майбутньому виробу. У такому формокомплекті прес-кільце відсутнє. Маса краплі тут завжди повинна бути більше маси виробу, і надлишок її – неминучий відхід скломаси. Відпресований виріб додатково вимагає відділення надлишку скла і заправлення місця відломки.

Ручним пресовим способом виробляються вироби з тарного скла, свинцевого скла, оптичного скла, термостійкого скла та ін. Цей спосіб пресування застосовується в основному для виготовлення незначних кількостей скляних виробів, або якщо їхнє виготовлення представляє особливі труднощі чи дуже високі вимоги пред'являються до їхньої якості.

У процесі виробництва повинна витримуватися, по можливості, постійна температура форм, тому що великі коливання температури погіршують якість пресованих скловиробів. Температура форм при переробці звичайно перебуває в межах 390...450 °С. При занадто гарячих

формах робочий цикл виробництва порушується внаслідок прилипання скломаси до стінок форми. Різні температури частин формового комплексу також приводять до небажаних наслідків.

При виготовленні товстостінних виробів рекомендується після основного пресування ще раз підпресувати виріб. Після першого пресування з пуансона ненадовго знімається навантаження.

При кожному циклі пресування труднощі полягають у тім, що необхідно швидко відвести значні кількості тепла, що вводяться у форму скломасою. Водяне охолодження, застосовуване в автоматичних пресах, незважаючи на його ефективність, непридатне при ручному пресуванні, тому що внаслідок нерівномірного робочого ритму виникають неприпустимо великі температурні коливання в формах. Майже на всіх скляних заводах з ручним виробництвом форми охолоджуються вентилятором. Повітряне охолодження найбільш зручне для ручного виробництва, для якого характерні більші температурні коливання у формах через нерівномірний робочий ритм.

7.3. Пресовидування

Пресовидування – спосіб формування виробів зі скла, що здійснюється шляхом попереднього пресування скломаси пуансоном на першій стадії технологічного процесу і видування на другій завершальній стадії процесу. Пресовидувний спосіб застосовується при виготовленні широкогорлої склотари. Основні стадії цього способу формування представлені на рис. 7.3).

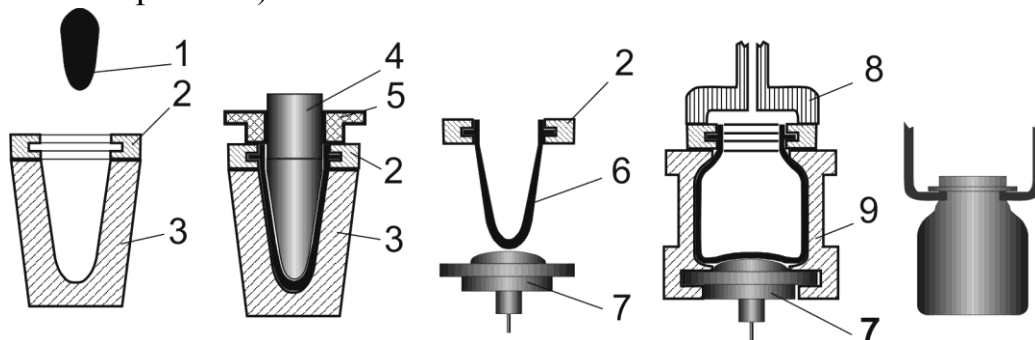


Рис. 7.3. Основні стадії формування пресовидувним методом
 1 — крапля скломаси; 2 — горлове кільце; 3 — чорнова форма;
 4 — пуансон; 5 — втулка горлового кільця; 6 — кулька; 7 — піддон
 чистової форми; 8 — видувна головка; 9 — чистова форма

Крапля скломаси, що сформована живильником, подається в чорнову форму по лотку або вільно падає в неї. Охолоджуваний водою пуансон

(кern) опускається за допомогою пневматичного циліндра та відпресовує краплю скломаси, що перебуває в чорновій формі, в кульку. При цій робочій операції вінчик і частина горла, що примикає до нього, формуються остаточно.

Потім чорнова форма опускається, і кулька вільно висить у горловій формі. Піддон чистової форми підводить під кульку, що сідає на нього своїм нижнім кінцем завдяки розтягнанню скломаси.

Далі дві половини чистової форми закриваються, обхоплюючи кульку, а видувна головка сідає на горлове кільце (форму) і відбувається видування виробу. Після закінчення видування чистова форма розкривається, механізм знімання виймає виріб з форми і встановлює його на стрічковий транспортер, що передає виріб до печі відпалу.

Типова схема послідовності технологічних операцій на пресовидувних машинах представлена на рис. 7.4.).

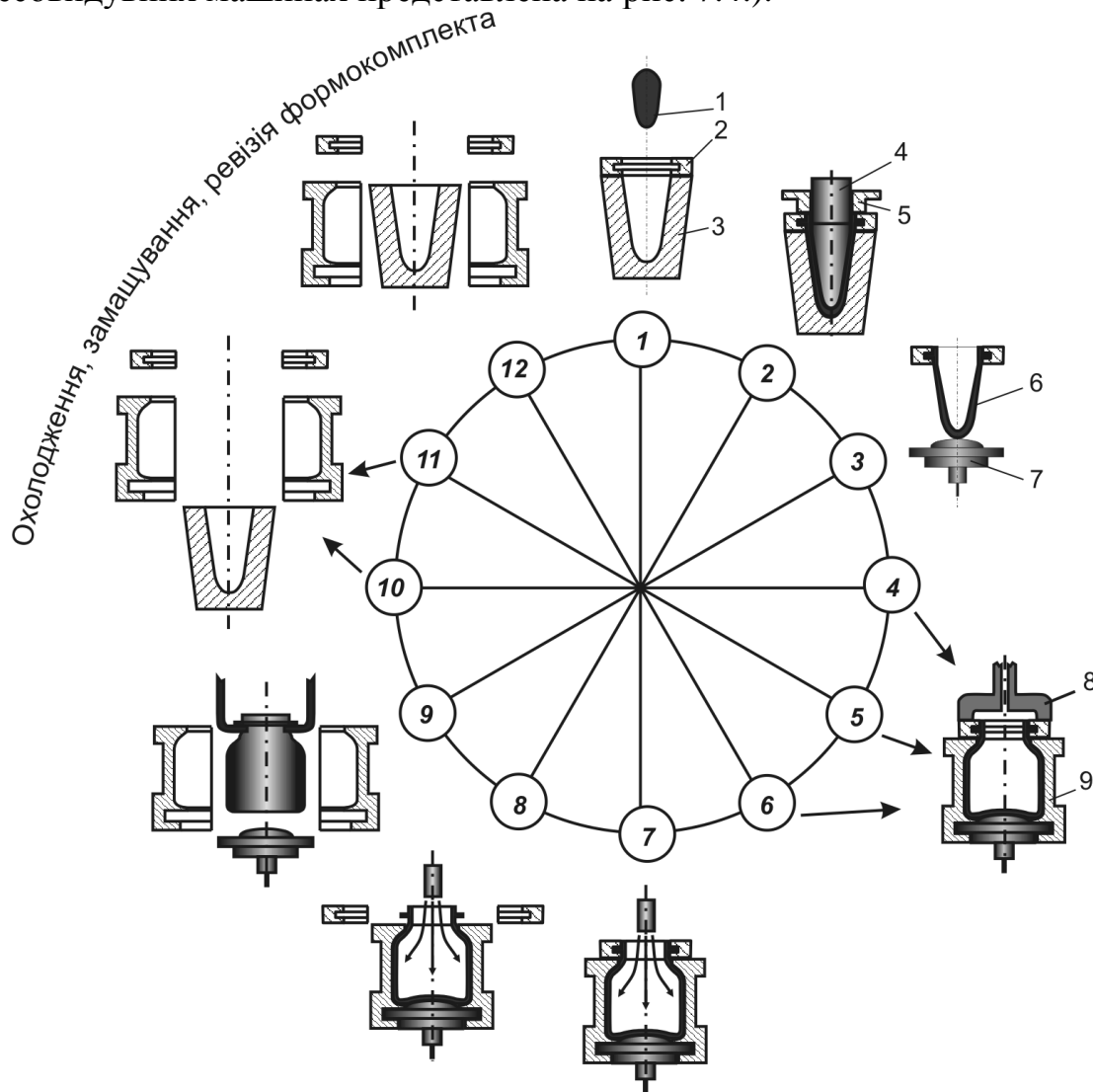


Рис. 7.4. Циклограма роботи пресовидувної машини

7.4. Видування

Видування – широко розповсюджений спосіб виготовлення різних порожніх виробів різноманітної форми і призначення. При вільному видуванні скломаса легко роздувається у вигляді сферичного пухиря завдяки в'язкості і поверхневому натягу. Якщо скломасу роздувати усередині замкнутої форми, то пухир, що роздувається, здобуває обрис внутрішньої порожнини форми. Видуванням легко можна одержувати тонкостінні вироби, які не вдається одержувати способом пресування.

Способом ручного і механізованого видування виробляють порожні вироби різної конфігурації. Це, насамперед вузькогорлі (діаметр горла до 30 мм) товстостінні порожністі вироби діаметром від 15 до 160 мм, висотою від 25 до 370 мм, ємністю, від 1...5 до 4500 мл (харчова, медична, парфумерна, хімічна і інша тара). Цим же способом виробляють більшість виробів побутового посуду і художнього скла (склянки, чарки, фужери, вази, графини).

Метод видування підрозділяється на ручний і механізований.

Механізований спосіб виробництва полягає у виготовленні виробів за допомогою склоформуючих машин. Залежно від характеру живлення вони підрозділяються на машини із краплинним живленням і машини з вакуумним живленням.

Видування виробів можна здійснювати при положенні «дном нагору» або «дном долілиць». На більшості сучасних склоформуючих автоматів з фідерним живленням видування на чорновій позиції здійснюється дном нагору, а на чистовій позиції – дном долілиць. На склоформуючих автоматах з вакуумним живленням і чорнове, і чистове видування здійснюється при положенні «дном долілиць».

Щоб роздувати скломасу, не потрібно таких великих зусиль, як при пресуванні, тому тиск обмежений 5...15 Па, що є цілком достатнім для вироблення більшості видувних скляних виробів.

Існує спосіб видування в чистовій формі за допомогою вакууму, що штучно створюється в проміжку між формою і виробом. Тоді атмосферний тиск в середині порожнини виробу роздуває заготовку виробу.

Машинне формування порожністих скловиробів видуванням, як правило, супроводжується оформленням проміжної чорнової заготовки («кульки»). Найчастіше в практиці, ця чорнова заготовка найбільш наближена до форми готового виробу.

У цьому випадку в чорновій формі після оформлення горла виробу роздувається «кулька», що передається в чистову форму, де і відбувається остаточне видування готового виробу.

Найпоширенішим є спосіб подвійного видування. Схеми окремих стадій виготовлення вузькогорлих виробів показані на рис. 7.5.

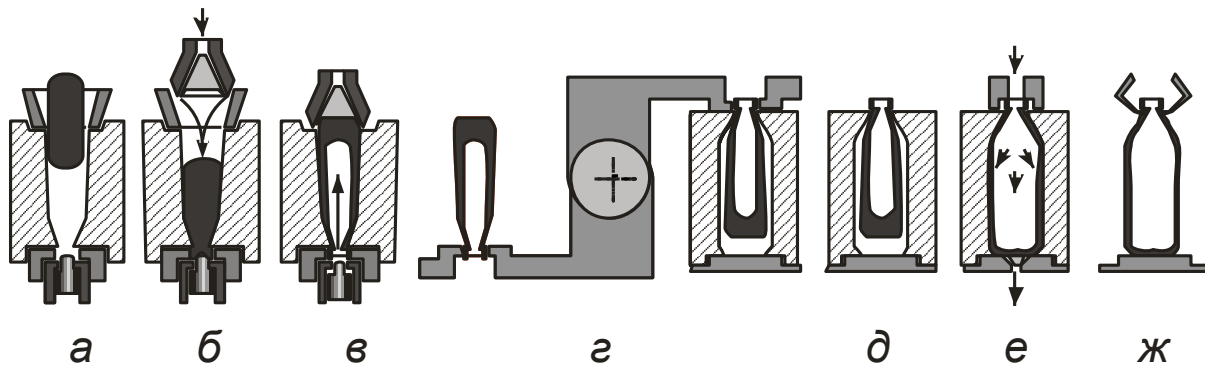


Рис. 7.5. Послідовність процесів формування виробів за способом подвійного видування:

а — подача краплі; *б* — формування горла; *в* — попереднє видування; *г* — передача із чорнової в чистову форму; *д* — повторний обігрів; *е* — остаточне видування із внутрішнім охолодженням; *ж* — знімання

7.5. Витягування

7.5.1. Витягування листового скла

Витягування скла у вигляді стрічки, трубки, штабика, волокна – це спосіб формування, що властивий тільки скломасі. Якщо в в'язко-текучу скломасу занурити кінець плоского металевого листа (запал), а потім піднімати цей лист, то скломаса прилипне до нього і буде витягатися нагору у вигляді плоскої стрічки. Однак, під впливом сил поверхневого натягу, стрічка скла при витягуванні поступово звужується по ширині та товщині, поки не перетвориться в нитку круглого перерізу. Для одержання листів скла потрібно запобігти звуженню.

Цей спосіб був раніше основним в скляній промисловості при виробництві листового скла. Листове скло за таким способом виготовляють двома методами: вертикальним витягуванням скла через «човник» (метод ВВС), вертикальним витягуванням скла без «човника» з вільної поверхні (метод БВВС).

Схема витягування скла за допомогою човника (метод Фурко) показана на рис.7.6. а. Принцип формування листового скла по такому методі складається в транспортуванні знизу нагору за допомогою валків машини стрічки скла шириною до 3 м, що видавлена зі скломаси за допомогою зануреної в неї шамотного човника.

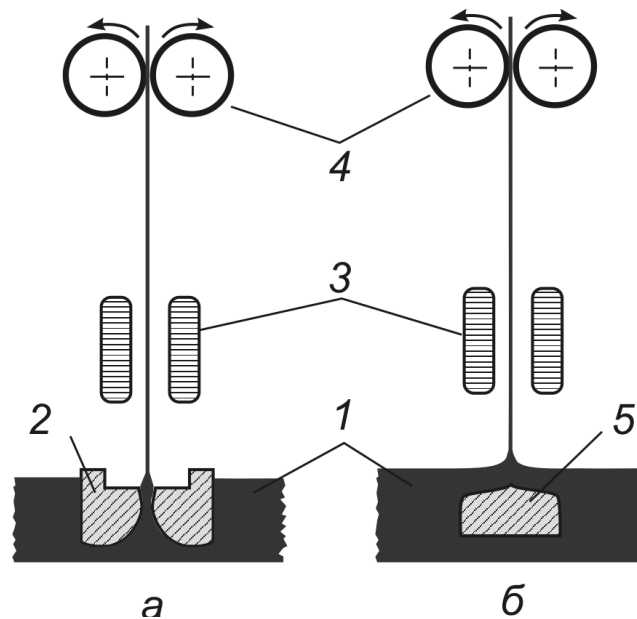


Рис. 7.6. Одержання тягнутого листового скла
 а – метод ВВС (Фурко), б – метод БВВС (Піттсбург);
 1 – скломаса, 2 – човник, 3 – холодильники, 4 – валки;
 5 – шамотне тіло

Для формування стрічки скла за цим способом використовується човник – довгий прямокутний керамічний брус із наскрізним поздовжнім вирізом, що переходить у верхній частині у вузьку щілину. Човник занурений так, що верхня кромка щілини, називана губами човника, перебуває нижче рівня скломаси в басейні і на 40... 50 мм нижче верхньої площини човника, щоб запобігти затіканню скломаси через верх при зануренні човника. У неробочому положенні човник вільно плаває на поверхні розплаву, причому його губи трохи піднімаються над цією поверхнею.

При натисканні на човник зверху він поринає в скломасу; при цьому розплав виступає із щілини під впливом гідростатичного напору, зчіплюється з опущеною в неї металевою гребінкою – «запалом або принадою» і витягається догори за допомогою валків машини вертикального витягування (ВВС), з утворенням безперервної стрічки скла. Щоб стрічка скла не звужувалася по ширині, її краї (борти) захоплюють спеціальним пристосуванням – металевими бортодержачами (на схемі не показані), а полотно стрічки прохолоджують за допомогою холодильників.

Характерним недоліком скла, одержуваного способом Фурко, є його хвилястість у напрямку витягування. Склад скломаси, що переробляється, повинен бути визначений з урахуванням її схильності до кристалізації,

швидкості твердіння. Очевидно, що більш низька температура викликає збільшення в'язкості скломаси і разом із цим підвищення продуктивності процесу витягування.

За безчовниковий способом (метод Піттсбурга) у басейн на 65...80 мм нижче дзеркала скломаси занурюється шамотне тіло (рис. 7.6.б). Стрічка скла витягається вільно з поверхні і, аналогічно способу Фурко, подається вертикально нагору. Шамотне тіло екранує ділянку скломаси, що живить стрічку скла, і придушує її взаємний теплообмін випромінюванням з більш віддаленими ділянками скла. Відбувається свого роду термостабілізація. При зміні нахилу шамотного тіла можна домогтися ефективного впливу температурно-симетричних потоків скломаси, що притікають по обидва боки.

У підмашинній камері можуть бути встановлені одна над іншою декілька пар холодильників, які допускають більш високу робочу температуру скломаси, ніж при способі Фурко. Цим також зменшується схильність скломаси до кристалізації. Внаслідок цього скло, що виробляють за способом Піттсбурга, може мати більш низький вміст лугів. Витягування за цим способом скла товщиною менше 2 мм неможливе. Даний спосіб дозволяє одержувати скло більш високої якості, ніж при човниковому витягуванні, але вимагає складної системи обігріву і значно більш точного керування роботою ванної печі.

7.5.2. Витягування трубок

Для машинного вироблення трубок застосовують наступні способи:

- а) з обертовим мундштуком – спосіб Даннера (скломаса витягується в горизонтальному напрямку);
- б) із човником (мундштуком) – спосіб Шуллера (витягування вертикально нагору);
- в) спосіб Велло (витягування вертикально донизу).

Метод Даннера розроблений на основі ручного витягування трубок. Регульований потік скломаси (рис. 7.7) направляється на зовнішню поверхню обертового мундштука. Через його внутрішню порожнину подається повітря для видування. Складна трубка, що утворюється, безперервно стягується в напрямку осі мундштука.

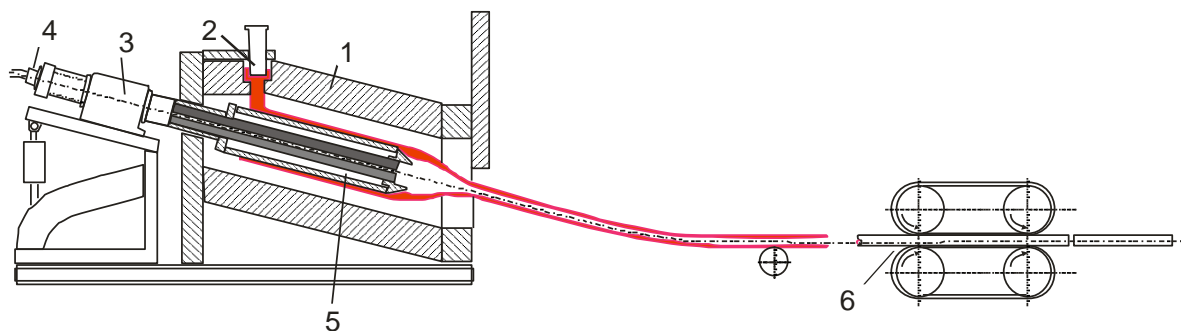


Рис. 7.7. Схема формування трубки за способом Даннера
 1 — муфель; 2 — лоток (жолоб); 3 — привод мундштука;
 4 — подача повітря; 5 — мундштук; 6 — рольганг

Мундштук складається із трубчастого металевого жаростійкого стрижня з подвійною стінкою з водяним охолодженням, на якому за допомогою сталеві головки кріпиться шамотний мундштук.

Мундштук нахилений під кутом $15...20^\circ$. Він розташований у муфельному каналі, відкритому попереду, у якому за допомогою декількох регульованих пальників забезпечується задана температура уздовж поверхні шамотного мундштука. Скломаса намотується на шамотну частину тонким шаром і стікає до нижнього кінця мундштука. Температура в середній частині мундштука становить $1040...1050^\circ\text{C}$, на кінці мундштука $900...910^\circ\text{C}$.

Трубка, що сходить з мундштука проходить шлях довжиною $30...50$ м по азбестових роликах або роликах з графіту. За допомогою відповідного пристрою поряд з витягуванням трубки проводиться також і її відрізка.

Основні розміри трубки – діаметр і товщина стінки – залежать від діаметра мундштука (до 25 см), кількості скломаси, що подається на мундштук, її температури в муфелі, кількості обертів мундштука, тиску повітря і швидкості витягування. Швидкість витягування становить $10...225$ м/хв.

Основним агрегатом при одержанні скляної трубки за методом Шуллера є обертова шамотна чаша (рис. 7.8). Круглий отвір в дні чаші служить для кріплення знімного мундштука.

Для кращого регулювання температурного режиму скломаси частина камери витягування відгороджена за допомогою циліндра із шамоту, що обертається синхронно із чашею. Чаша повільно обертається ($0,5...0,82$ об/хв) навколо вертикальної осі синхронно із зануреним у скломасу циліндром із шамоту.

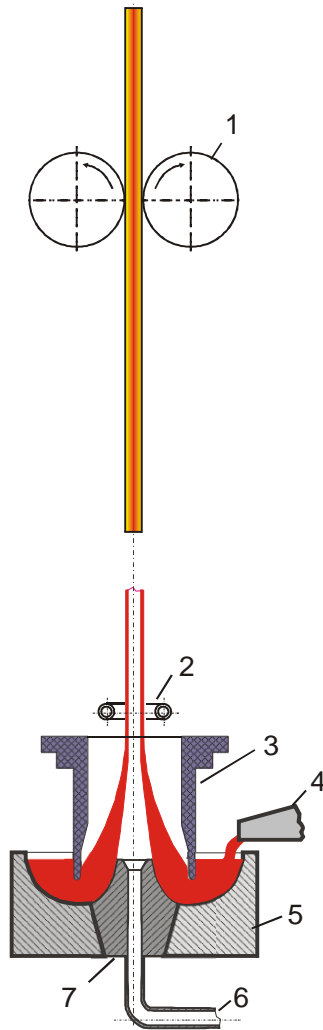


Рис. 7.8. Схема формування трубки за способом Шуллера:
 1 — ролики; 2 — кільце з отворами для подачі охолоджувального повітря;
 3 — обертовий циліндр; 4 — лоток зі скломасою; 5 — обертова чаша; 6 — подача
 повітря для видування; 7 — мундштук

З виробкової частини скловарної печі скломаса надходить по лотку, на якому встановлені шибери, в обертову чашу машини. Склomаса, що витягується догори, має спочатку сферичну форму, центральний отвір в якій зберігається завдяки повітрю, що подається через мундштук. З охолоджувального кільця з отворами на скляну трубку, що утворюється, поблизу від верхнього кінця скляної сфери подається повітря для охолодження, в результаті чого може бути змінена товщина стінки трубки. Охолоджена і затверділа над обертовою чашею трубка безперервно витягується вгору за допомогою двох роликів.

Рівень скломаси в обертовій чаші встановлюється на 10 мм вище краю мундштука. Температура скломаси в обертовій чаші підтримується в межах 800...820 °С за допомогою газових пальників.

До мундштука підводять через вертикальний трубопровід повітря для видування тиском близько 60 мм вод. ст. Діаметр трубки, що витягується, регулюється зміною кількості подаваного повітря.

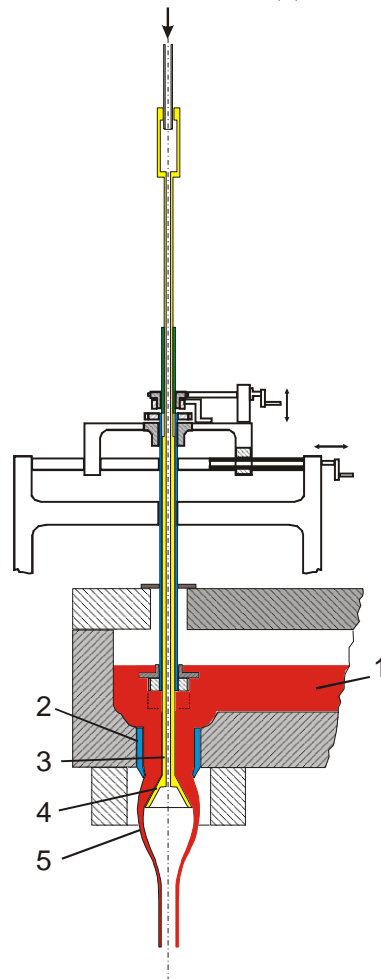


Рис. 7.9. Схема установки Велло для витягування трубок:
 1 — скло маса; 2 — отвір; 3 — розширена частина мундштука;
 4 — мундштук; 5 — первинна сфера зі скла

За методом Велло в дні попередньої камери скловарної печі є циліндричний отвір, через який витікає скло маса по мундштуку, що розширюється донизу (рис. 7.9). Мундштук є порожнім і своєю подовженою циліндричною частиною виведений нагору через перекриття попередньої камери. Він закріплений над перекриттям і з'єднаний із трубопроводом дуттьового повітря та може обертатися навколо своєї осі. За допомогою повітря, що подається, скло маса, яка стікає з обертового мундштука, розширюється і утворює порожню сферу, що переходить потім в трубку.

7.6. Відцентрове формування

В форму подають порцію гарячої скломаси (рис. 7.10). Залежно від розмірів виробу формам надають обертання із частотою близько 800...1200 об/хв. Під дією відцентрових сил скломаса рівномірно розподіляється по стінках форми та точно відтворює її конфігурацію. При цьому внутрішня поверхня виробів стає гладкою та блискучою, тому що вона не стикається з формою.

Відцентровим способом формування виготовляють циліндричні або конічні світлотехнічні вироби, як, наприклад, лінзи Френеля, конуси великогабаритних електронно-променевих трубок, а також художні скляні вироби.

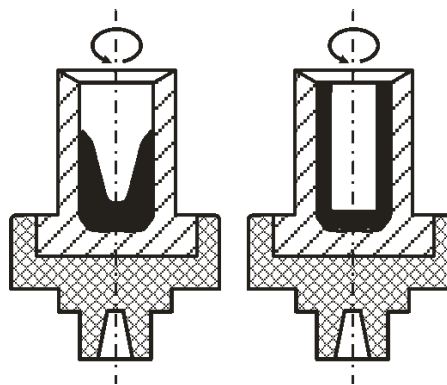


Рис. 7.10. Схема відцентрового формування

7.7. Прокат

Листове скло можна прокочувати на нерухливій площині за допомогою вала, що котиться (перший спосіб) або між двох валків, що обертаються назустріч один одному (другий спосіб).

Перший (самий старий) із цих способів — періодичний; другий — безперервний.

За періодичним способом скломасу (рис. 7.11) з горщика виливають на ливарний стіл і розкочують чавунним катком, що перекочується по покладеним на ливарний стіл змінним планкам. Прокатаний лист зіштовхують зі стола штовхальником у піч відпалу. Прокаткою одержують листове скло товщиною від 18 до 40 мм.

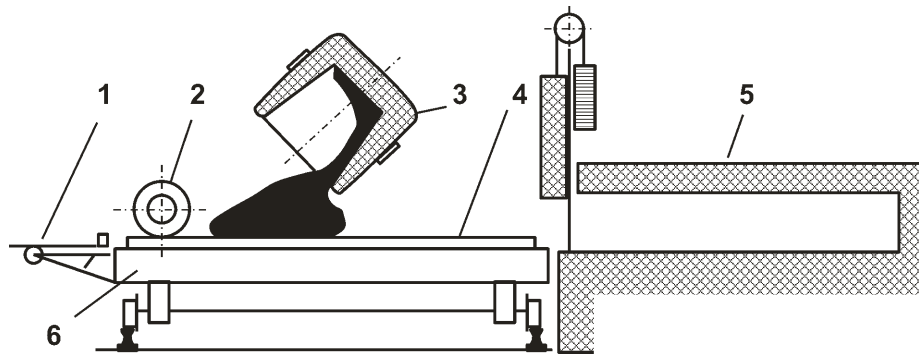


Рис. 7.11. Періодичний спосіб прокатки скла
 1 – штовхальник; 2 – каток; 3 – горщик зі скломасою;
 4 – планки; 5 – піч відпалу

При безперервному способі скломаса надходить у проміжок між двома циліндричними металевими валками, що обертаються назустріч один одному (рис. 7.12). Стрічці скла, що прокочується, надається поступальний рух. Товщину скла регулюють відстанню між валками, а швидкість прокату – зміною швидкості обертання валків.

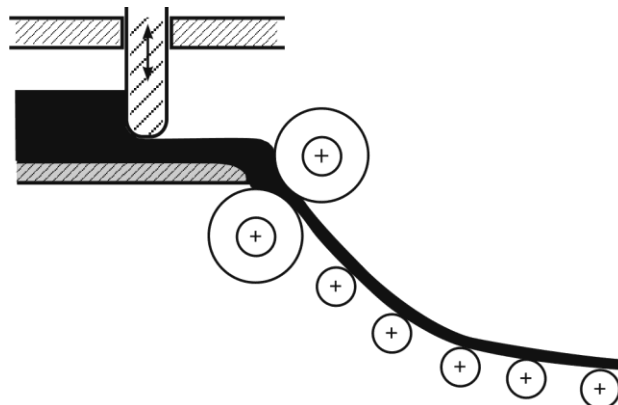


Рис. 7.12. Принцип одержання прокатного скла

При виготовленні візерункового і хвилястого скла ці робочі валки розташовані вертикально один над іншим; між ними утворюється регульована щілина, що визначає товщину стрічки скла. Склomаса, що постійно притікає, захоплюється обертовими в різному напрямку верхнім і нижнім валками, прокочується і подається далі в піч відпалу. При виготовленні армованого скла робочі валки розташовані не вертикально один над іншим, а таким чином, що верхній валок віднесений небагато назад. Подавана зверху дротяна сітка незадовго до захвата стрічки скла валками вдавлюється в скломасу за допомогою встановленого перед робочими валками обертового або нерухливого охолоджуваного пристрою.

Щоб уникнути прилипання стрічки скла до поверхні валків їх охолоджують зсередини водою; охолодження не повинне бути занадто сильним, щоб на стрічці не утворилися поверхневі тріщини (посічки). Стрічка скла виходить із валків у пластичному стані, тому для запобігання деформації її охолоджують на відкритому роликовому конвеєрі з азбестовими валками до надходження в піч відпалу.

Після проходження через піч відпалу стрічка скла потрапляє до механізмів відрізки, де аркуш відрізається від стрічки, що рухається, і відповідно розкрююється на задані розміри. Способом безперервного прокату виготовляють гладке та візерункове скло, а також скло, армоване металеву сіткою.

Прокочуючи скло і загинаючи його край у формі швелера або коробу, одержують профільне скло. Цей метод використовують і для виробництва килимово-мозаїчних плиток. Через те, що при прокаті стрічка скла стикається з охолоджуваними металевими валками, її поверхня стає «кутою» і більш-менш матовою. Для додання такому склу прозорості і блискучої полірованої поверхні його необхідно додатково шліфувати та полірувати.

7.8. Флоат-метод

Найбільш прогресивним при одержанні листового скла є флоат-метод, котрий був розроблений порівняно недавно. Флоат-метод базується на уявленнях фізичної хімії поверхонь, зокрема на особливостях прояву поверхневого натягу в системі з двох розтопів, що не змішуються. Одна з яких, більш легка, у вигляді плівки або лінзи розтікається на більш важкій рідині. Під дією сили тяжіння і поверхневих натягів може утворитися цілком рівна поверхня поділу.

При розробці флоат-методу намагалися знайти таку рідину, на якій можна було б розлити розплав скла та одержати її шар з цілком рівною поверхнею. Рідина, що відповідала б цим вимогам, може бути тільки розплавом металів. По своїх фізичних властивостях для застосування у флоат-ванні підходять Ga, In і Sn. Олово з усіх названих металів є найдешевшим і при температурі 1000 °С найменш реагує з розплавом скла, тому і було відібране рідке олово.

В розробленій технології скломаса, що надходить з ванної печі, виливається на олов'яний розплав, розтікається по його поверхні і набуває необхідного полірування з боку газової атмосфери і з боку розплаву олова (рис. 7.13).

Стрічка скла охолоджується у ванні з оловом до температури 600 °С і потім при безупинному витягуванні надходить у піч відпалу.

Розрахована рівноважна товщина складає приблизно 7,5 мм

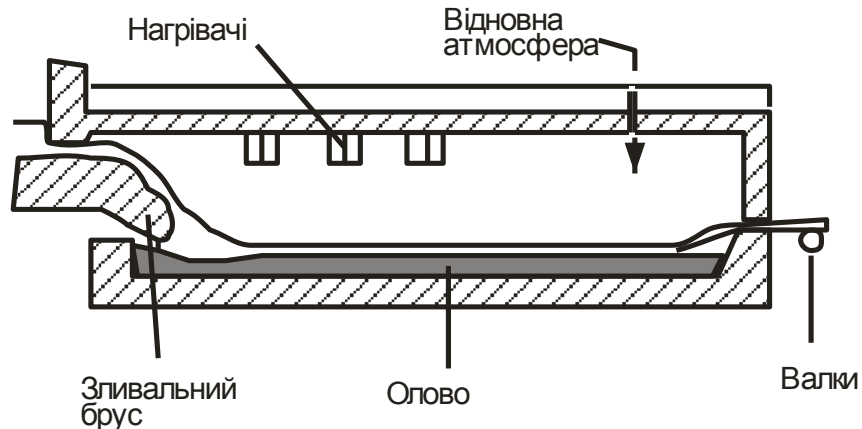


Рис. 7.13. Надходження скломаси через зливальний брус на розплав олова у флюат-методі

Якщо стрічка скла, що знаходиться в олов'яній ванній, витягається, то в результаті утворюється товщина вихідної стрічки скла трохи менше рівноважної товщини (4...5 мм).

Виготовлення більш тонкого або товстого скла здійснюється за допомогою спеціальних роликів. Ролики є зубцюватими колесами (шестерні), що розташовуються в початковій зоні флюат-ванни на краях скляної стрічки. Шляхом зміни кута цих колес можна одержати тонке або товсте скло, в залежності від того, куди направлені ролики: до зовнішнього або внутрішнього боку флюат-ванни (рис. 7.14). При одному напрямку можна одержати скло товщиною до 1 мм; при оберненому – до 12 мм.

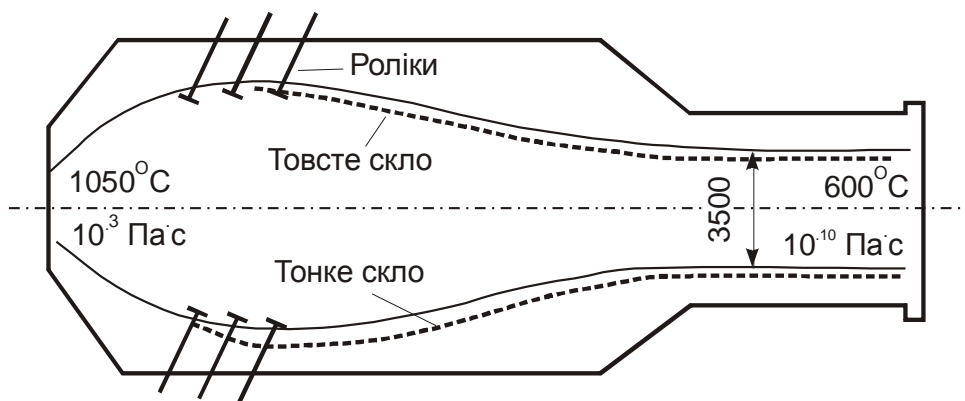


Рис. 7.14. Виготовлення стрічки скла товщиною 1...12 мм за флюат-методом

Для виготовлення ще більш товстого скла в олов'яній ванні встановлюються бокові планки, що не змочуються склом ("обмежувачі") (рис. 7.15). Які бар'єрний матеріал використовується графіт.

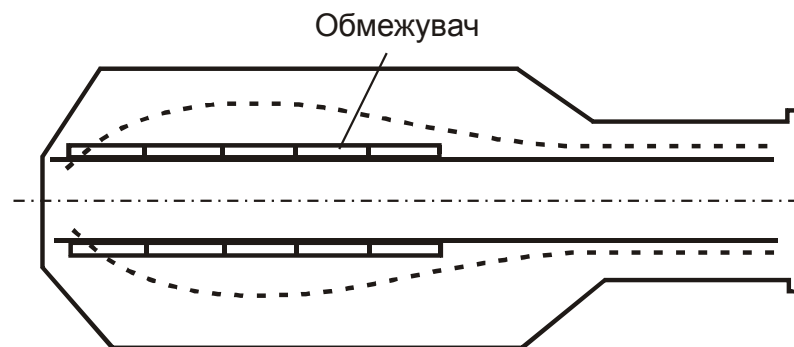


Рис. 7.15. Виготовлення стрічки скла товщиною 12...20 мм за флоат-методом

7.9. Виробництво скляних волокон і виробів з них

Існують два основних види скляного волокна.

1) Текстильне, котре надалі переробляється в пряжу і тканину. 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 розплавленого скла (краплі, струменя), з якої відбувається витягування скловолкна. Відповідно розрізняють способи:

- штабиковий;
- фільєрний.

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

2. За способом надання необхідного прискорення порції розплаву, при якому крапля перетвориться у волокно або струмінь, що розділяється на волокна. Відповідно розрізняють способи:

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

Механічний спосіб застосовується як для штабикового, так і для фільтрного способу. Відцентровий і дутьовий – тільки для фільтрного.

За штабиковим способом виготовляється склохолст зі скловолокна, текстильна склопряжа, а також оптичне скловолокно (рис. 7.16)

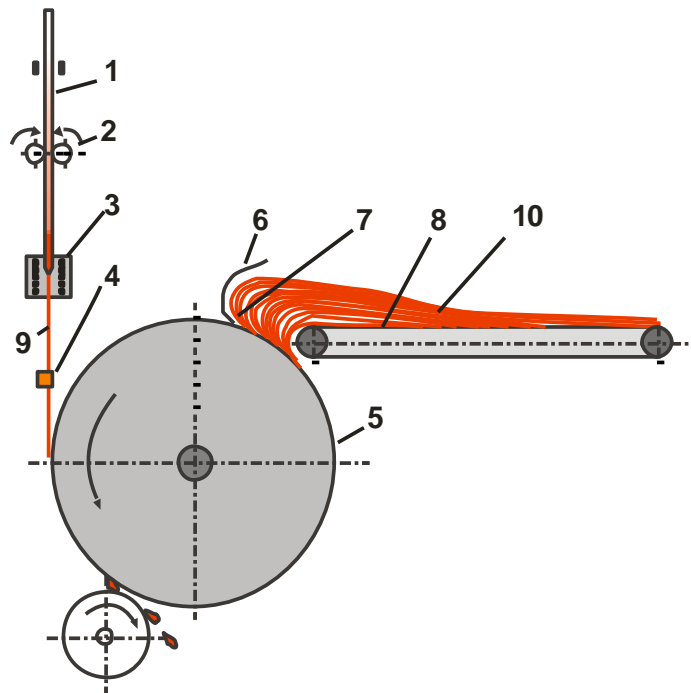


Рис. 7.16. Схема установки для виробництва скловолокна способом витягування зі штабиків:

- 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

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. Плавлення скляного штабика і намотування скляної нитки на барабан здійснюються синхронно, так що фактично на барабан намотується

безперервна нитка. Спосіб витягування ниток зі скляного штабика є найбільш старим і відомим у виробництві скловолокна. Для промислового виробництва встановлюються в ряд на однаковій відстані більше сотні скляних штабиків по можливості з однаковим діаметром. Діаметр штабиків становить від 3 до 4 мм. В результаті виникнення краплі на кожному штабику утворюється скляна нитка. Всі скляні нитки пропускаються по подушці, що промаслює, після чого вони захоплюються волочильним барабаном, 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.

Для виготовлення скловолокна для світловодів штабиковий метод має першорядне значення. Штабик-трубка нагрівається в індукційній кільцевій печі. Розплав, що утворюється на торці, витягається у волокно (рис. 7.17).

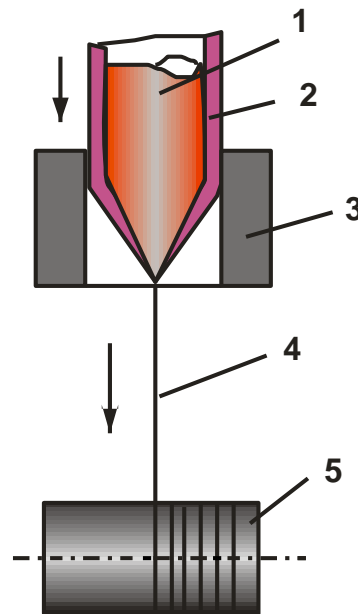


Рис. 7.17. Метод одержання оптичного скловолокна із системи: штабик-трубка
1 – штабик; 2 – трубка; 3 – кільцевий нагрівальний пристрій;
4 – оптичне волокно; 5 – барабан

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 звичайно становить до 25 м/с.

Найпоширенішим методом для виробництва безперервного скловолокна є метод фільтрального витягування (Оуэнс-Корнінг), при якому розплав виходить через отвори, розташовані в днищі платинової ванни, і з

високою швидкістю намотування (до 60 м/сек) витягається в скловолокну діаметром 5...6 мкм (рис. 7.18).

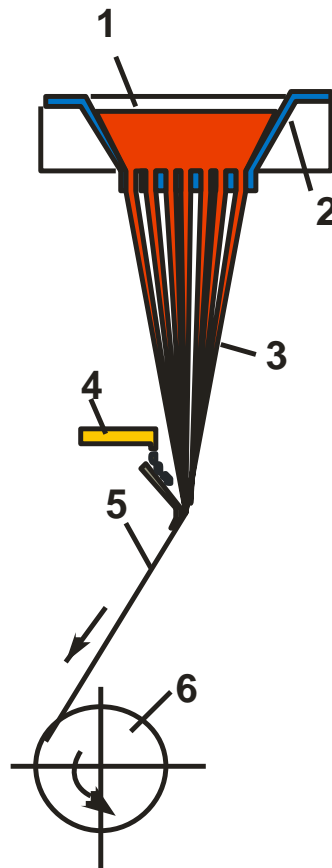


Рис. 7.18. Виготовлення безперервного скловолокну методом фільтрального витягування скла

1 – скломаса; 2 – платиновий тигель; 3 – скловолокну;
4 – подача замаслювач; 5 – пучок скловолокну; 6 – барабан

Платинові ванни нагріваються електричним струмом. Як матеріал для фільтри виправдав себе сплав золота-родію-платини, що слабо змочується склом.

Перед намотуванням скловолокну обробляється замаслювачем. Він, з одного боку, служить в 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 скловолокну.

За способом, аналогічним фільтральному витягуванню можна також одержувати і оптичне волокно. Різновидом цього способу є «двотигельний» фільтрний метод одержання оптичного волокна (рис 7.19)

За цим методом нагрівають у двох окремих коаксіальних тиглях два різних за складом розплави скла з різними фізичними характеристиками. Із загальної фільтри витягається композиційне волокно. Діаметр волокна

визначається температурою фільери, тобто залежить від в'язкості обох розплавів скла, швидкості витягування і, в деяких випадках, від тиску над поверхнею розплаву.

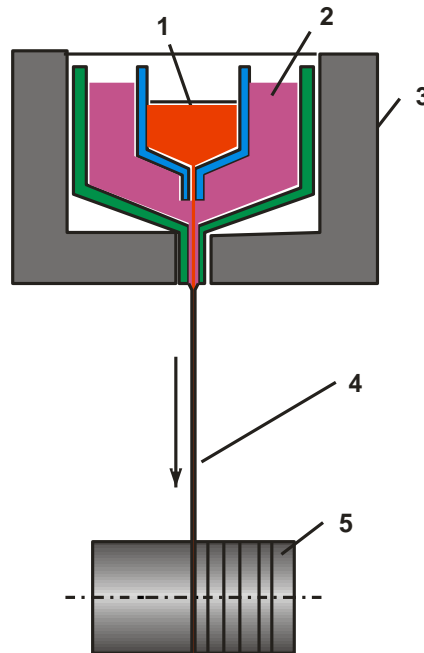


Рис. 7.19. Двотигельний метод одержання оптичного скловолокна
 1 – скло для серцевини; 2 – скло для оболонки; 3 – піч;
 4 – оптичне скловолокно; 5 – барабан

Спосіб видування (Оуэнс) призначений для виробництва великої кількості штапельного волокна (рис. 7.20). Відповідно до фільєрного методу розплав скла виходить із платинової фільєри та потім за допомогою струменя повітря або пари роздувається з високою швидкістю. Технологічні характеристики процесу визначають такими, щоб одержати волокна середнього діаметра близько 15 мкм і середньої довжини нитки близько 100 мм.

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

Освітлена скломаса в печі за способом видування надходить у виробкову частину, у якій підтримується постійний рівень скломаси. Її дно виконане з вогнетривких плит, у яких є отвори для виходу скломаси. В них змонтовані платинові сопла, леговані родієм. Сопла обігріваються, щоб скломаса в соплі зберігала температуру, необхідну для утворення волокон.

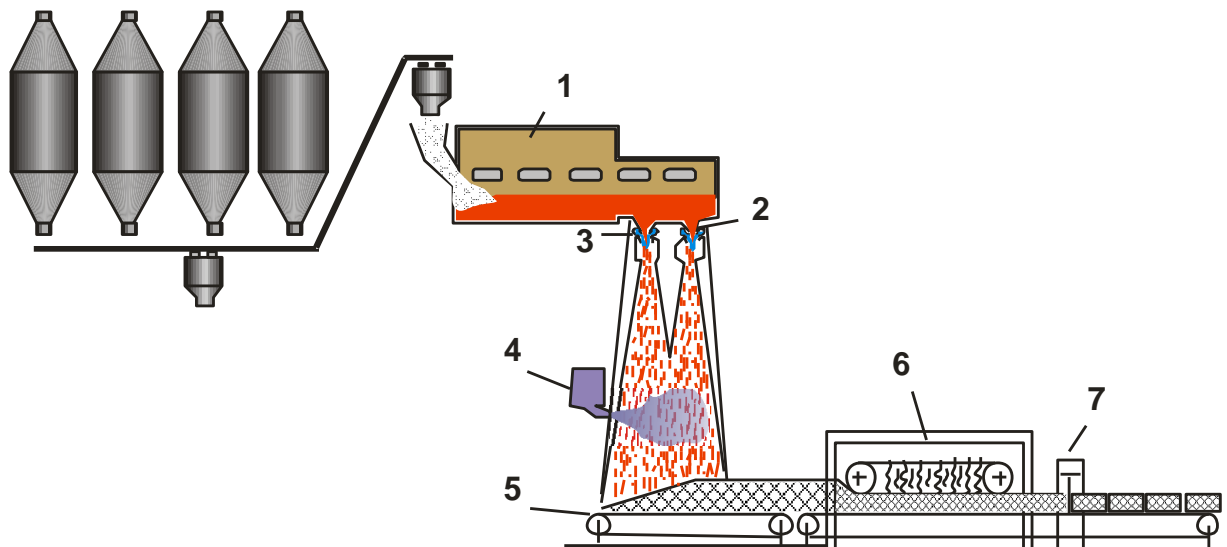


Рис. 7.20. Виготовлення непрядильного штапельного волокна способом видування
 1 – скловарна піч; 2 – фільтрний живильник; 3 – паро-повітродувка;
 4 – розпилювач зв’язки; 5 – транспортер; 6 – сушильна камера; 7 – відрізний пристрій

Під кожним соплом розташована паро-повітродувка, за допомогою якої розпоршуються вихідні з ніпеля сопла струмені скломаси.

Пара 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. Струмені пари змішуються із захопленим повітрям, розділяють окремі струмені скломаси, що виходять із сопел, в тонкі нитки певної довжини. Діаметр волокон коливається залежно від призначення між 3 і 30 мкм.

За допомогою способу видування можна одержати прядильне штапельне волокно, якщо забезпечити надалі паралельне надходження волокон на прийомний барабан.

Цей спосіб, застосовуваний 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 отримати довгі скловолокна приблизно однакового діаметра.

У сопло зі сплаву платини з родієм (рис. 7.21), що має електричний обігрів, проходить скломаса, отримана плавленням рівномірно подаваних скляних кульок.

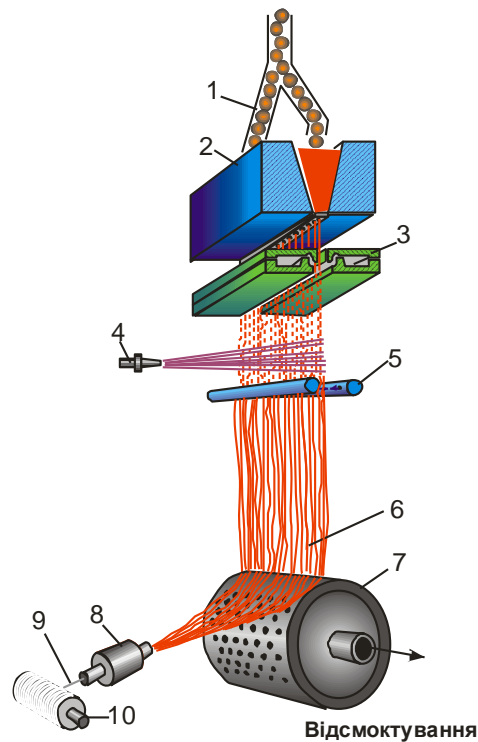


Рис. 7.21. Схема установки видування із соплом для виготовлення скломаси, придатної до прядіння:
 1 – скляні кульки; 2 – сопло; 3 — дуйка; 4 – розпилювач замаслюючої речовини;
 5 – кільцевий пальник; 6 – тканина з волокон; 7 – барабан;
 8 – мотор; 9 – ровниця; 10 – катушка

Розрахункова швидкість витягування становить до 250 м/сек при довжині волокон від 50 до 350 мм.

Спосіб виготовлення скловолокна відцентровим способом полягає в тому, що для утворення волокон використовується відцентрова сила швидкообертowego диска. При цьому скломаса тече на його торцеву поверхню, звідки вона відкидається у вигляді волокон. На установці з горизонтальним відцентровим диском (рис. 7.22) сировинний матеріал, як правило склобій, плавиться при температурі від 1200 до 1300 °С у невеликій печі.

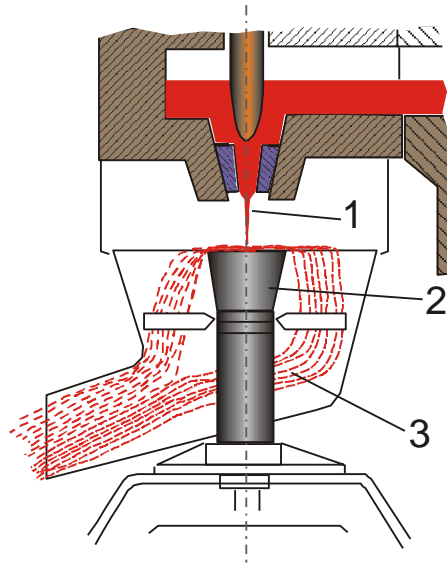


Рис. 7.22. Схема установки з горизонтальним відцентровим диском:
1 — струмінь скломаси; 2 — диск; 3 — пучок скловолокон

Найефективнішим методом для виробництва тонкого штапельного волокна з діаметром <10 мкм) є відцентрово-дугтьовий спосіб (метод Сен-Гобена), що поряд з відцентровою силою додатково використовує розтягання волокон в потоці газового пальника (рис.7.23).

Розподільник 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.

Утворене скловолокно, має ще значну товщину. 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 витягається в тонке волокно (0,5...10 мкм).

Насадка розташована навколо ротора центрифуги і встановлена перпендикулярно до волокон. Останні повертаються на 90° і витягаються одночасно в дуже довгі, тонкі волокна. Волокна падають у вигляді гнучкого пучка, обприскуються зв'язуючими речовинами і збираються на транспортер для відправлення на подальшу переробку.

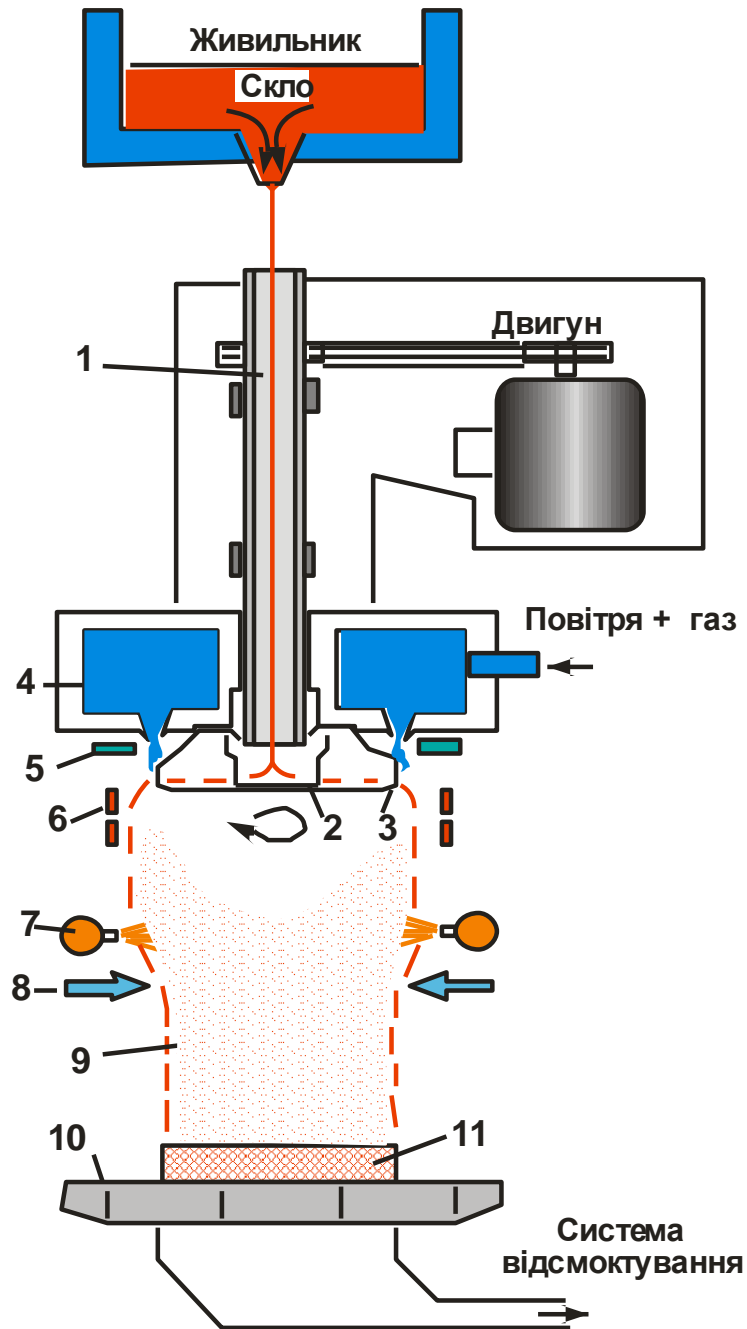


Рис. 7.23. Виготовлення штапельного волокна відцентрово-дутьтьовим методом
 1 – порожнистий вал; 2 – розподільний кошик; 3 – склорозбризкуючі кільця;
 4 – високошвидкісні пальники; 5 – плівкоутворююче повітряне кільце;
 6 – індукційне нагрівання; 7 – кільця, що розприскують звязуючі і мастила;
 8 – пневматичні сопла; 9 – пучок волокна; 10 – прийомний транспортер;
 11 – волокнистий килим;

7.10. Скляні електроди

У сучасній практиці хімічного аналізу та фізико-хімічних досліджень широко застосовуються мембранні іонно-селективні електроди (ІСЕ). Їхній електричний потенціал чутливий до зміни вмісту певного виду іонів у розчині, що виражається в залежності електрорушійної сили (ЕРС) гальванічного елемента від концентрації цих іонів. Скляний електрод – один з найпоширеніших і добре вивчених електродів такого роду. Уже в перших роботах з вивчення скляних електродів була виявлена різна чутливість різних за складом стекол до зміни кислотності середовища (рН), з'явилися відомості про вплив іонів лужних металів на величину потенціалу скляних електродів, що стало підставою розробки різних теорій дії скляних електродів і вивчення електродних властивостей скла.

Почалося виробництво рН-метрів (приладів, що вимірюють рН) зі скляними електродами, пізніше було переконливо доведено, що скляні електроди можна застосовувати не тільки для визначення кислотності (рН-метрія), але та для вивчення вмісту в розчинах інших видів іонів (іонометрія). Крім того, дослідження електродних властивостей різноманітних за складом стекол дозволило одержувати цікаву інформацію про їхню будову.

Гальванічний елемент можна представити наступною схемою (рис.7.24): ЕРС (E) цього елемента є алгебраїчною сумою постійних міжфазних стрибків потенціалів φ_1 , φ_2 , φ_3 і змінного φ , що залежить від хімічного складу зовнішнього досліджуваного розчину та скла. Таким чином, величина E однозначно свідчить про зміну потенціалу φ між даним склом і досліджуваним розчином. На рис. 7.25 представлена конструкція скляного електрода (СЕ).

У багатьох роботах відзначається залежність електродних властивостей стекол від їхнього хімічного складу. Істотне принципове та практичне значення має встановлення в залежності між водневою функцією стекол у лужних середовищах від співвідношення розмірів іонів лужних металів, що входять до складу скла та розчину.

Для опису зазначеної сукупності експериментальних фактів розвивалися різні теоретичні уявлення, які умовно можна розділити на дві основні групи. Для першої характерним є розгляд скляної мембрани як пористої перегородки, в яку іони з розчину проникають разом з розчинником, наприклад дифузійні теорії.

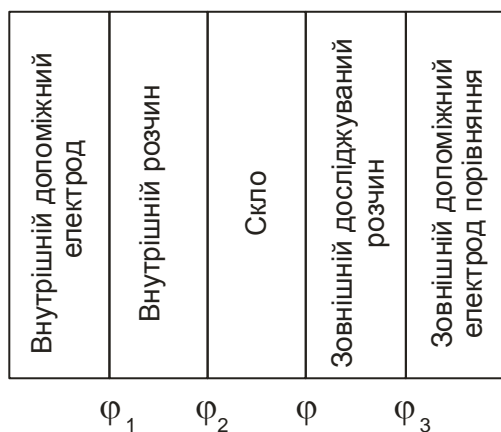


Рис. 7.24 Схема гальванічного елемента

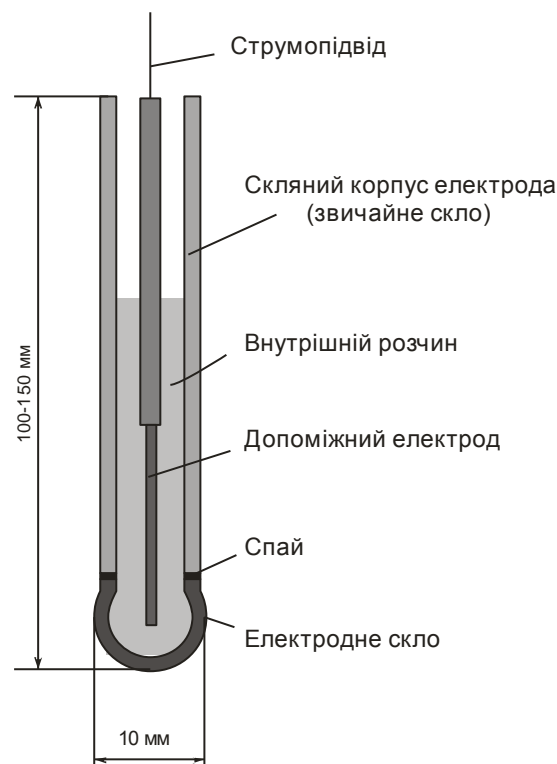
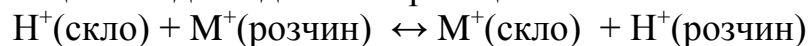


Рис. 7.25 Конструкція скляного електрода

Більш перспективними та термодинамічно обґрунтованими представляються іонообмінні теорії. Для побудови теорії СЕ особливо важливими з'явилися наступні положення:

- 1) електродні лужно-силікатні стекла мають іонну природу електропровідності за рахунок міграції тільки катіонів лужних металів або інших катіонів,
- 2) потенціал СЕ в гальванічному елементі змінюється залежно від складу зовнішнього досліджуваного розчину.

Основою “простої” іонообмінної теорії є допущення про рівноважний розподіл між склом і розчином рухливих в них іонів, які еквівалентно заміщають один одного по реакції:



Основне значення отриманих в узагальненій теорії рівнянь полягає в можливості описати залежності $E = f(\text{pH})$, встановлені експериментально, які не тільки кількісно, але і якісно не можуть бути описані рівнянням “простої” теорії. Разом з тим на основі зіставлення теоретичних і експериментальних кривих представляється можливість розрахунку характерних постійних стеклол: констант дисоціації іоногенних груп і обміну іонів, а також змінних, що визначають розподіл основних оксидів між оксидами-склоутворювачами. Інакше кажучи, дослідження різних СЕ

є непрямим структурно чутливим методом (електродний метод) вивчення будови скла.

Для деяких лужно-силікатних стекел отримані дані, що характеризують залежність електродних властивостей цих стекел від їхнього складу. Однак вони мають потребу в істотному доповненні систематично поставленими дослідженнями з урахуванням уявлень про структуру стекел.

Були вивчені за єдиною методикою електродні властивості ряду лужно-силікатних стекел, що містили крім оксиду лужного металу та кремнезему один з оксидів елементів від першої до п'ятої групи періодичної системи (трикомпонентні стекла). Вивчалися та більше складні за хімічним складом стекла, особливо при розробці практичних рецептур. Отримано найбагатший експериментальний матеріал, що дозволив на базі іонообмінної теорії систематизувати та скласти загальне уявлення про залежність електродних властивостей стекел від їхньої хімічної природи та будови. Насамперед брали до уваги:

1) структурну основу силікатних стекел утворює кремній-киснева сітка;

2) атоми кремнію можуть частково заміщатися атомами інших елементів;

3) при введенні в оксид-склоутворювач, наприклад в SiO_2 оксидів-модифікаторів, відбувається розрив зв'язків Si-O-Si, а рухливі катіони-модифікатори розташовуються в міжсітковому просторі, причому їхня міцність зв'язку з каркасом скла визначається їхньою власною природою та природою катіонів-склоутворювачів.

Типовими оксидами-склоутворювачами є SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , які утворюють склоподібну сітку з елементо-кисневих поліедрів, з'єднаних через загальний атом оксигену. До оксидів-модифікаторам відносяться в основному оксиди лужних і лужноземельних металів. Введення цих оксидів в оксиди-склоутворювачі приводить до розриву сітки скла.

У рамках іонообмінної теорії при взаємодії скла з розчином у його поверхневому шарі утворюються слабо- і сильнокислотні іоногенні групи в Н-формі.

При дослідженні електродних властивостей стекел, що включають оксиди заліза, було виявлено, що деякі стекла з великим їхнім вмістом здобувають здатність відкликатися на окисний потенціал розчинів. Таким чином, з'явилася можливість застосування нових матеріалів для виготовлення електродів, які можуть знайти застосування в редоксметрії. Самостійний інтерес представляє та подальше дослідження властивостей таких скляних електродів.

Скляні електроди дозволяють вирішувати дві проблеми – аналітичного та фізико-хімічного характеру. Кінцевою метою першої є визначення за допомогою СЕ концентрації іонів водню та металевих іонів; другий – одержання даних про активності іонів і закономірності процесів, пов'язаних з їхньою зміною, тобто про будову досліджуваних розчинів електролітів.

Іон водню всюдисущий і сильно впливає на перебіг більшості хімічних реакцій. Харчова, фармацевтична, шкіряна, хімічна, целюлозно-паперова промисловості, гідрометалургія, коксохімія, гідроенергетика та паросилове господарство, медицина і біологія, агрономія і ґрунтознавство – у всіх цих галузях і багатьох інших необхідна рН-метрична служба.

СЕ з водневою функцією перевершують всі інші за зручністю, специфічністю та універсальністю застосування та останнім часом зайняли монопольне положення для виміру та регулювання (часто безперервних) рН як прозорих, так і забарвлених середовищ. Кольорові індикатори непридатні для таких цілей. Оскільки вимоги до контролю рН надзвичайно різноманітні, були розроблені рецептури стекол для виготовлення різних типів рН-електродів, що надійно працюють у кислих, лужних і середніх інтервалах шкали рН у діапазоні температур до 100 °С.

До теперішнього часу освоєне виробництво натрієвих, калієвих, літієвих скляних електродів. Іонометрія широко використовується у фармацевтичній і целюлозно-паперовій промисловості, при контролі якості води, у біології, медицині та ін.

7.11. Функціональні покриття

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

Показники багатьох 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. Воно не потребує високих температур, складного устаткування, легко кероване. 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 змінюють 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.

КЛАСИФІКАЦІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ ПО СКЛУ

Вид, спосіб одержання і функціональне призначення покриттів	Міжнародна термінологія
Покриття: Один або більше тонких шарів неорганічних матеріалів, нанесених на поверхню базового скла.	coating
Покриття , нанесене на лінії (технологічній): Покриття, нанесене в процесі виготовлення базового скла.	online coating
Покриття , нанесене поза лінією: Покриття, нанесене на готове базове скло.	offline coating
Піролітичне покриття: Покриття, отримане шляхом осадження хімічних речовин з розчинів або парів при високих температурах (метод піролізу).	pyrolytic coating

Вакуумне покриття: Покриття, отримане шляхом осадження заряджених іонів матеріалу у вакуумі (метод вакуумного напилювання).	vacuum coating
Тверде покриття: Покриття, стійкість якого до зовнішніх впливів відповідає стійкості скла.	hard coating
М'яке покриття: Покриття, стійкість якого до зовнішніх впливів нижче стійкості скла.	soft coating
Декоративне покриття: Покриття, що надає склу декоративний ефект.	decorative coating
Сонцезахисне покриття: Покриття, що характеризується високим коефіцієнтом відбиття в інфрачервоній області спектра, призначене для захисту від надлишкового сонячного випромінювання.	solar control coating
Дзеркальне покриття: Покриття, що має високий коефіцієнт відбиття світла, призначене для додання склу дзеркального ефекту.	reflective coating
Антиблікове покриття: Покриття, що має низький коефіцієнт відбиття світла, що забезпечує максимальну прозорість скла та відсутність небажаних відблисків від джерел світла.	anti-reflective coating
Низькоемісійне покриття: Покриття, що знижує коефіцієнт емісії скла, що дозволяє скоротити втрати тепла через застосування за рахунок зниження теплового випромінювання.	low-emissivity coating
Радіозахисне покриття: Покриття, що має малий електричний опір при високих частотах струму й, що дозволяє у випадку заземлення, захистити приміщення від проникнення електромагнітного випромінювання.	electromagnetic shieldin
Струмopрoвідне покриття: Покриття, що має малий електричний опір постійному та перемінному струму побутової частоти, призначене для електропідігрівання скла при підключенні до джерела струму.	conductive coating
Зміцнююче покриття: Покриття, що створює стискаючі напруги в поверхневому шарі, за рахунок чого підвищується міцність скла на вигин.	strengthening coating
Фотохромне покриття: Покриття, що оборотно змінює свій колір і коефіцієнт пропускання світла під дією сонячного випромінювання.	photochromic coating

Електрохромне покриття: Покриття, що оборотно змінює свій колір і коефіцієнт пропускання світла під дією електричного струму.	electrochromic coating
Самоочисне покриття: Покриття, з якого під дією дощової води та ультрафіолетового випромінювання видаляються забруднення, що осаджуються на ньому.	self-cleaning coating
Антибактеріальне покриття: Покриття, що знижує концентрацію мікроорганізмів на поверхні скла.	antibacterial coating

7.11.1. Види стекол із плівковими покриттями

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

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

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

Товщина металевих плівок не перевищує 0,1...0,2 мкм, у більш товстих шарах 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, SiO₂, органічні шари) або (при використанні в заскленні) монтують їх у пакети металевими шарами усередину. Так виготовляють сонце- і теплозахисні пакети з газовим прошарком, причому одне скло в пакеті може бути звичайним.

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

Оксидно-металеві плівки. Ці плівки на відміну від металевих у зв'язку з особливою технологією їхнього нанесення мають більшу механічну міцність і хімічну стійкість. Вони міцно закріплюються на поверхні скла, збільшуючи міцність останнього на 20...30 % і більше залежно від умов нанесення. Підвищення міцності скла обумовлено головним чином захистом його поверхні від корозійного впливу навколишньої атмосфери та вологи, а також заліковуванням мікротріщин, які є центрами руйнування незахищеного скла.

Відповідно до наступного призначення розрізняють наступні види плівок:

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

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

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

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

Тепловідбиваючі прозорі безбарвні стекла також одержують на основі плівок оксидів олова. Ці стекла відбивають від 60 до 90 % довгохвильової (λ від 1,5 до 10 мкм) енергії, випромінюваної технічними джерелами тепла, зберігаючи прозорість для видимого світла в межах 70...80 %. Такі стекла є тепловими екранами та використовуються на підприємствах з інтенсивним виділенням тепла. Крім того, вони використовуються в будівництві в якості теплоізоляційного застеклення 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 Ом/м). Такі плівки відбивають більшу частину (до 20...40 %) падаючої на них електромагнітної енергії радіодіапазону (довжини хвиль 1...150 см). Радіозахисні стекла використовують для біологічного захисту від шкідливого випромінювання енергії надвисоких частот (НВЧ).

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

Безбарвні напівпрозорі дзеркала отримані на основі плівок оксиду титану. Ці стекла відбивають до 40 % видимого світла та використовуються як декоративні для 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.

7.11.2. Нанесення функціональних покриттів на скло

Технологія одержання їх полягає в наступному: вихідні плівкоутворювальні солі (хлориди, нітрати, ацетати) відповідних металів

розчиняють у воді, спирті або іншому розчиннику. Отриманий розчин розпорошують пульверизаторами та у дрібнодисперсному стані наносять на гарячу поверхню скла.

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

Цей метод застосовується у двох варіантах. По першому холодне скло або готовий виріб розігрівають до температури, при якій ще не відбувається його деформація, і обробляють плівкоутворюючим розчином. Температура нагрівання залежить від складу скла та становить 600...750 °С. Час нагрівання підбирають таким чином, щоб не допустити деформацію скла. Обробку ведуть у камері плівкоутворення 15...20 °С, як правило, з одного боку скла. Оброблене скло виводять із камери та прохолоджують на повітрі або обдувають стисненим повітрям для одержання загартованих виробів.

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

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

Піролітичне нанесення покриттів виконується з газової фази. Осадження з газової фази можна визначити як конденсацію газоподібних (пароподібних) елементів або сполук з утворенням твердих осадів. Газова фаза може мати той же склад, що та покриття. Це звичайний випадок **фізичного осадження з газової фази (ФОГФ** або PVD — physical vapor deposition), при якому покриття утворюється тільки за рахунок конденсації речовини. До ФОГФ відносяться процеси термічного вакуумного випару та іонного розпилення матеріалів.

При **хімічному осадженні з газової фази (ХОГФ** або CVD — chemical vapor deposition) склад газової фази та склад покриття істотно розрізняються. Леткий склад речовини, що осаджується, надходить до підкладинці, де піддається термічному розкладанню (піролізу) або вступає в хімічні реакції з іншими газами (або парами). При цьому нелеткі

продукти реакції осаджуються на поверхню підкладинці. Осади утворюються в результаті хімічних реакцій, що протікають у газовій фазі поблизу від поверхні підкладинці та на самій її поверхні, що трохи ускладнює процес осадження, але робить його набагато більш універсальним і гнучким. Процеси ХОГФ іноді називають **реактивним осадженням** з газової (парогазової або парової) фази (reactive deposition).

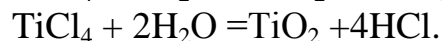
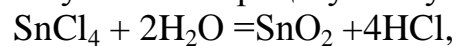
ХОГФ – універсальний і енергетично економічний (відносно ФОГФ) метод атомно-молекулярного формування покриттів шляхом контрольованого осадження речовини у вигляді окремих атомів або молекул з метою одержання плівок з необхідними властивостями (заданої щільності, товщини, орієнтації, складу та ін.).

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

У технології скла таким піролітичним методом наносять на скло функціональні покриття: TiO_2 або SnO_2 . У технології скляної тари (пляшка, банка) це покриття наносять на зовнішню поверхню виробу відразу після його формування. Нанесення провадиться в спеціальних камерах, куди вдуваються пари плівкоутворювальних реагентів. Неодмінна умова: поверхня скла повинна мати температуру не менш $600\text{ }^\circ\text{C}$. У цьому випадку покриття надійно вживлюється в скло. При цій температурі відбувається дифузійний обмін між поверхнею скла та іонами оксиду олова, при цьому відбувається «заліковування» мікротріщин. Після цього виріб з нанесеним покриттям надходить в піч відпалу. Додатково в печі відпалу відбувається більш повна реакція, що призводить до монолітизації продукту, що наноситься. У технології скляної тари функціональне призначення цього покриття тільки як зміцнююче.

У технології листового скла (флоат-скло) нанесення виконується подібним чином перед надходженням стрічки скла в піч відпалу.

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



Як витікає з наведених реакцій, має місце **хімічне осадження з газової фази (ХОГФ)**.

Останнім часом використовують органопохідні хлоридів металів, наприклад монобутилоловотрихлорид $SnCl_3C_4H_9$.

7.11.3. Вакуумне нанесення покриттів

Катодне розпилення двоелектродним методом. Цей метод (рис. 7.26а) базується на використанні плазми тліючого розряду у вакуумі. Перед початком процесу з метою видалення реактивних газів у вакуумній камері звичайно створюють вакуум до $2 \cdot 10^{-3}$ Па, після чого подають у камеру інертний газ і доводять тиск до робочих значень порядку 1...0,1 Па ($2 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.). Найчастіше використовується аргон. Між катодом (мішенню з матеріалу, що розпорошується,) і анодом (як правило, тримачем підкладинки, на яку наноситься покриття) прикладається постійна напруга 1...5 кВ. Така величина напруги перевищує потенціал іонізації та напруги пробою, тому з катода емітується достатня кількість вторинних електронів. Ці електрони, рухаючись від катода до анода, зіштовхуються з атомами газу та іонізують їх. У результаті виникає тліючий розряд. Іони інертного газу, що утворюються, бомбардують мішень-катод і вибивають із неї атоми покриття. Останні осаджуються на розташованій поблизу підкладинці.

Катодне розпилення чотириелектродним методом. Його використовують для підвищення продуктивності процесу. При такій схемі (рис. 7.26б) напруга розряду може бути більш низькою, а розрядний струм і напруга на мішені регулюються незалежно один від одного. Розряд виникає за рахунок різниці потенціалів між тепловим катодом і анодом, а розпилення відбувається при зіткненні іонів газу з катодом-мішенню, на який подається негативний потенціал. Введення теплового катода, що нагрівається до температури, що забезпечує теплову емісію електронів, дозволяє істотно полегшити утворення плазми, та проводити процес при більш високому вакуумі (0,1 Па), а, отже, забезпечувати кращу чистоту матеріалу, що напильюється. Швидкість осадження становить порядку 1 мкм/хв. Недоліком цього варіанта є помітне нагрівання підкладинки, що досягає в ряді випадків 300...500 °С.

Катодне розпилення використовують в основному для одержання шарів з металевих матеріалів.

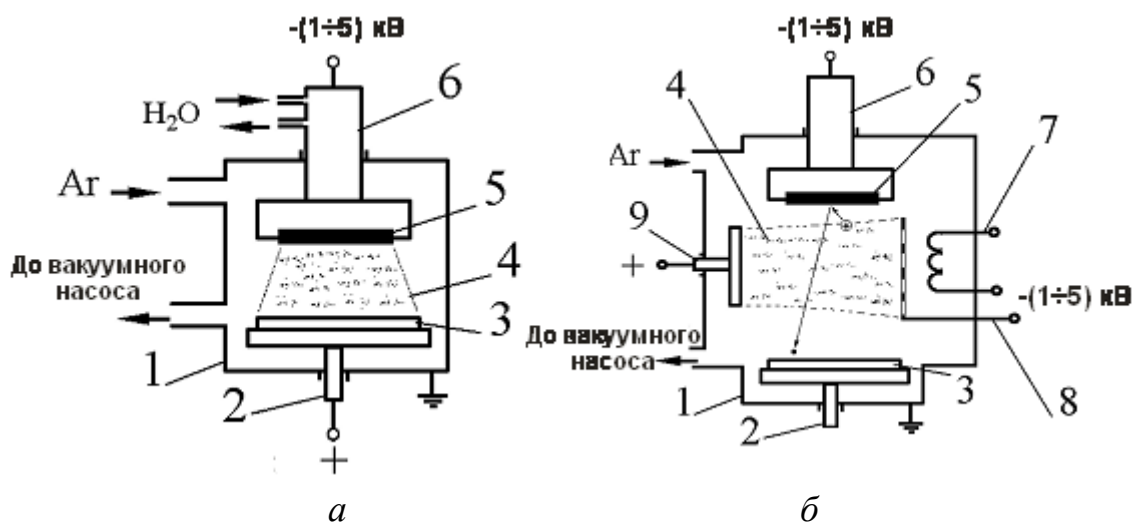


Рис. 7.26 – Основні принципові схеми катодного розпилення: а) двоелектродний метод, б) чотириелектродний метод,
 1 – вакуумна камера, 2 – тримач підкладки (у двоелектродному методі також є анодом), 3 – підкладка, 4 – зона плазми тліючого розряду, 5 – мішень (матеріал, що розпилюється), 6 – основний катод, 7 – тепловий катод, 8 – стабілізуючий електрод, 9 – анод.

7.11.4. Магнетронне напилювання

У випадку *магнетронного розпилення* (рис. 7.27) для підвищення продуктивності процесу на область розряду накладають магнітне поле, що концентрує плазму на мішені-катоді.

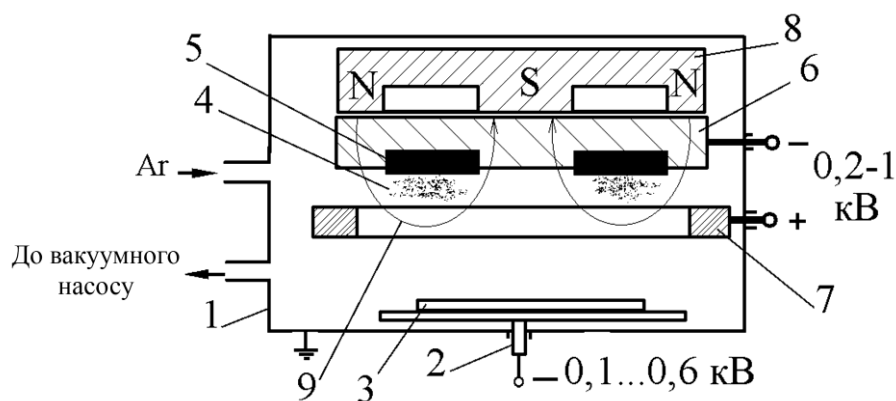


Рис. 7.27 – Схема магнетронного розпилення: 1 – вакуумна камера, 2 – тримач підкладки (у двоелектродному методі також є анодом), 3 – підкладка, 4 – зона концентрації плазми тліючого розряду, 5 – матеріал, що розпилюється, 6 – катод, 7 – анод кільцевої або рамкової форми, 8 – магніт, 9 – силові лінії магнітного поля.

Силові лінії магнітного поля спрямовані від одного полюса постійного магніту до іншого. Траєкторії руху електронів розташовуються між місцями входу та виходу силових ліній магнітного поля. У цих місцях і локалізується інтенсивне утворення плазми та протікання процесів розпилення. За рахунок такої локалізації з'являється можливість розпилення не тільки металевих, але та діелектричних і напівпровідникових матеріалів.

Метод магнетронного розпилення дозволяє знизити нагрівання підкладинки до 100...250 °С і забезпечити швидкість осадження до 1...2 мкм/хв.

7.11.5. Енергозберігаюче скло

Енергозберігаюче скло – це поліроване флоат-скло, на поверхню якого нанесене спеціальне покриття з напівпровідникових оксидів металів або кольорових металів. За рахунок явищ інтерференції та електропровідності скло з таким покриттям відбиває теплове випромінювання в інфрачервоному діапазоні, що дозволяє істотно скоротити тепловтрати приміщення. Оскільки, енергозберігаюче скло *вибірково* пропускає хвилі, стає зрозумілим одне з його менш розповсюджених визначень як **селективного скла**.

Параметром, що характеризує енергозберігаючі властивості скла, буде його випромінювальна здатність, під якою розуміють властивість поверхні відбивати довгохвильове теплове випромінювання. Для порівняння, такий параметр як еміситент поверхні (E) у звичайного скла має числове значення $E=0,835$, а в селективного – вже менш 0,04, що говорить про те, що емісія селективного скла на порядок нижче емісії скла звичайного, звідки та інша назва енергозберігаючого скла – низькоемісійне скло. У холодну погоду низькоемісійне скло відбиває, наприклад, усередину приміщення тепло від опалювальних приладів, а в літню пору, навпроти, енергозберігаюче покриття відбиває теплову енергію в довгохвильовому діапазоні назовні, створюючи тим самим відчуття прохолоди та комфорту. Енергозберігаюче покриття низькоемісійного скла, маючи товщину всього в кілька десятків нанометрів, нічим не відрізняється від звичайного прозорого скла візуально, і абсолютно прозоре для ока.

У цей час використовується два типи низькоемісійних покриттів скла: так зване К-скло – тверде покриття, та І-скло – м'яке покриття.

ТВЕРДЕ енергозберігаюче покриття (К-скло) К-скло – це високоякісне скло з низькоемісійним покриттям, нанесеним на одну поверхню скла в процесі його виробництва флоат-методом.

Суть методу складається в спалюванні в кисні газоподібних метал-органічних сполук. Молекули оксидів металу, що утворюються в результаті цього процесу, осаджуються на поверхні розплавленого скла, кардинально впроваджуючись в нього. Процес осадження відбувається безпосередньо на конвеєрі флоат-скла. Варіюючи товщиною оксиду, видом металу, можна змінювати такі характеристики, як коефіцієнт відбиття, світлопропускання та навіть кольоровість (в обмежених межах).

Таким чином, це покриття методом піролізу наноситься на поверхню розм'якшеного скла, у момент, коли скло ще має достатньо високу температуру (більше 600 °С). При такій температурі відбувається проникнення молекул покриття вглиб структури скла. Покриття як би ламінується шаром скла, що робить його дуже стійким, надзвичайно механічно міцним.

Таке покриття, «спікаючись» зі склом, відрізняється особливою міцністю, і тому називається «**тверде покриття**». Одержувані таким способом покриття дуже міцні, чому їх і називають «твердими», а стекла з таким покриттям – К-стеклами. У К-стекло коефіцієнт емісії знижений до 0,2, що дозволяє знизити теплове випромінювання (а, виходить, і тепловтрати) в 4...4,5 рази. Величина випромінювальної здатності К-скла звичайно має значення близько **0,2**.

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

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

Низькоемісійні покриття К-скла не помутніє, не облетить і не зруйнується із часом.

М'ЯКЕ енергозберігаюче покриття (І-скло). Наступним кроком у виготовленні енергозберігаючих стекло стала поява І-скла, яке за своїми характеристиках перевершує К-скло. До «м'якого» покриттям відносять всі

види покриттів, одержуваних вакуумним розпиленням плівкоутворювальних матеріалів. Саме покриття являє собою систему шарів, у якій шар прозорого діелектрика відіграє роль що просвітлює, а низьку емісію випромінювання забезпечує дуже тонкий шар срібла.

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

"М'яке покриття" скла ("Soft coating") на основі срібла, позначуване в літературних джерелах як І-скло. Наноситься на готове флоат-скло за технологією off-line ("поза лінією") і утримується на склі силами молекулярної взаємодії.

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

Застосування склопакетів з І-склом дозволяє не тільки домогтися зниження енерговитрат, але й помітно підвищити комфорт у приміщенні. Коефіцієнт емісії І-скла не перевищує величини 0,1 (може досягати значення порядку 0,04), що дозволяє знизити тепловтрати вже не в 4 рази, а на цілий порядок.

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

Істотним недоліком скла є низька хімічна стійкість покриття. Це пояснюється тим, що для реалізації явища інтерференції (з метою одержання прозорого покриття) плівки (у цьому випадку срібло та оксид титану) наносять строго певної товщини, у результаті чого вони мають нещільну структуру та «прозорі» для атмосферної вологи та повітря, які окисляють срібло. Покриття втрачає свої емісійні властивості. Звідси та особливі вимоги до І-скла. Зберігання в герметичному впакуванні та обмежений строк монтажних робіт у відкритому середовищі. Разом з тим у середовищі інертного газу матеріал покриття на І-склі захищений від окисного впливу кисню повітря та працездатний аж до розгерметизації склопакета.

Порівняльні характеристики.

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

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

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

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

У світі існує всього кілька компаній, що випускають енергозберігаючого стекла в великих обсягах. Серед них можна назвати таких відомих виробників, як «Guardian», «Pilkington», «Saint Gobain», «Glaverbel».

7.11.6. Самоочисне скло

Сьогодні скло займає значне місце в сучасній архітектурі. Але основною проблемою обслуговування засклення є забруднюючі атмосферні аерозолі. Відкладення з атмосфери деяких сполук впливає на прозорість і, отже, на основну функцію засклення вікон.

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

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

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

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

Для розширення діапазону оптичного поглинання матеріалів на основі TiO_2 у видиму частину спектра, були запропоновані підходи, що ґрунтуються на сенсibiliзації TiO_2 молекулами органічних барвників, одержанні композитів наночасток TiO_2 з напівпровідниковими частками з меншою шириною забороненої зони, легуванні TiO_2 іонами металів (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt, що заміщають титан у катіонній підрешітці) і неметалів (N, S, C, B, P, I, F), що заміщають кисень в аніонній підрешітці).

Другий ефект застосування TiO_2 – покриття пов'язаний з усуненням запотівання скла або дзеркал. Запотівання скла пов'язане з поганою змочуваністю поверхні, тобто утворенням на поверхні шару дрібних крапельок води, що розсіюють світло. Поверхня скла або дзеркала найчастіше погано змочується через забруднення органічними речовинами, які потрапляють на них з повітря або при торканні, наприклад, руками. Тонка прозора плівка фотоактивного TiO_2 під дією світла руйнує органічні забруднювачі, поверхня добре змочується, і вода, що потрапляє на таку поверхню, не збирається в крапельки, а розтікається по поверхні, а потім випаровується без появи плям і смуг.

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

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

Поверхня зберігає невеликий контактний кут для води протягом 1...2 днів без додаткового опромінення ультрафіолетовими променями. Потім контактний кут повільно збільшується, і поверхня стає знову гідрофобною.

Але, «супергідрофільність» легко відновлюється при наступній дії на поверхню ультрафіолетовим світлом.

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

7.11.7. Бронескло

Прозора броня (бронескло), виготовляється із заготовок звичайних флоат-стекло по одній із двох технологій – **залівній** або **плівковій**. На початковому етапі схеми обох технологій однакові. Складу заготівку ріжуть по шаблонах різних форм. Після первинної обробки заготовки надходить у скломиючу машину.

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

Плівкова технологія починається зі зміцнення скляних заготовок шляхом іонного обміну. У розплаві (KNO_3) витримується звичайне скло, що на виході стає набагато міцніше. Потім стекла поміщаються у вакуумний пакет. Цей пакетований блок представляє вже собою листовий «сандвіч»: скло-плівка-скло. У кожного шару в склоблоці своє призначення – міцність або в'язкість.

Такий листовий пакет надходить в автоклав і там «спікається». Під високим тиском і температурою плівка між шарами скла розплавлюється і утворює зі склом монолітний блок. Процес автоклавування триває до 24 годин. Після цього абсолютно прозорий монолітний склоблок здатний зупинити кулю сучасної потужної зброї – куля в ньому просто застряє, розплющується та відскакує.

Характеристики куленепробивного скла.

Загальне світлопропускання скла становить не менш 70 %. Скло повинне бути тепло- і вологостійким, витримувати температуру 60 °С та вологість 95 %. Його морозостійкість становить мінус 40 °С.

Захисна здатність бронескла залежить від його товщини. Скло товщиною 37 мм здатне затримати кулі від пістолетів ПМ, ТТ, автомата АК-74 і осколки від ручних гранат РГД-5, Ф-1 і РГ-42.

Для виготовлення куленепробивного скла використовуються плоскі або гнуті поліровані заготовки товщиною від 5 до 10 мм. Як скліючий

матеріал використовується полівінілбутиральна плівка. Потім на внутрішню поверхню скла наклеюється плівка, що захищає від поразки вторинними осколками скла. Таким чином, отримується не тільки надзвичайно міцне, але та безосколкове скло.

Захисна плівка має дуже високу міцність до поперечного розтягання. При нанесенні на скло вона надає йому властивість дуже сильно послабляти поперечні до поверхні скла деформації, у тому числі мікроколивання.

При виникненні навіть малого поперечного відхилення в'язка полімерна плівка швидко повертає скло (забезпечуючи пружні деформації) до звичайного положення. Досить сильний удар може призвести до крихкої руйнації скла, але при цьому воно залишається на місці, приклеєне до захисної плівки.

Властивості захисної плівки бронескла.

- Плівка запобігає потраплянню осколків у приміщення 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) запобігає проникненню зловмисника усередину приміщення, забезпечуючи захист аналогічній решіткам;

- практично повністю виключається можливість прослуховування шляхом зняття звукових коливань зі скла спеціальною апаратурою;

- шумоізолюючі властивості (звук потрапляє в приміщення через вікно за рахунок механічних коливань скла, що ретранслює вуличний шум).

7.12. Контрольні завдання та запитання

1. Назвіть основні методи формування скляних виробів.
2. Назвіть в'язкісні і температурні інтервали для основних способів формування скловиробів.
3. У чому полягає суть методу пресування виробів? Назвіть основні деталі необхідного формо-комплекту.
4. У чому полягає суть методу пресовидування виробів? Назвіть основні деталі необхідного формо-комплекту.
5. Яким є асортимент виробів, виготовлених за пресо-видувним методом?
6. Якою є послідовність процесів формування виробів за способом подвійного видування?

7. Якими є переваги і недоліки виготовлення листового скла методом вертикального витягування?
8. Які існують методи витягування трубок?
9. У чому полягає метод одержання прокатного скла?
10. У чому полягає метод одержання флоат-скла?
11. Як одержують скловолокно штабиковим методом?
12. Як одержують скловолокно фільтрним методом?
13. Як одержують скловолокно для світловодів?
14. За яким принципом класифікуються функціональні покриття на склі?
15. Виготовлення стекол з металевим покриттям.
16. Виготовлення стекол з оксидно-металевим покриттям.
17. Виготовлення струмопровідних і радіозахисних стекол.
18. У чому полягає суть піролітичного способу нанесення функціональних покриттів?
19. У чому полягає суть вакуумного способу нанесення функціональних покриттів?
20. Назвіть різновиди енергозберігаючих стекол.
21. Методи виготовлення К-скла та І-скла. У чому полягають переваги та недоліки обох методів?
22. Які фізико-хімічні процеси обумовлюють здатність стекол до самоочищення?
23. Чому фото-каталітична активність самоочисних стекол проявляється для випромінювання в УФ-діапазоні та чи можна цей діапазон поширити до видимого спектра?
24. Яким чином «супергідрофільність» сприяє явищу самоочищення?
25. Як виготовляється броньоване скло?

ГЛАВА 8. ПРАКТИКУМ

8.1. Практичні задачі

8.1.1. Загальні формули для розрахунку складу скла та їх застосування

Склад стекол зазвичай прийнято виражати у масових чи молярних відсотках, або у масових одиницях за складом шихти. Вираження складу стекол у масових відсотках є найбільш вживаним у технологічній практиці. Вміст окремих оксидів у склі визначають за формулою:

$$P_i = \frac{p_i}{\sum p_i} \cdot 100, \quad (8.1)$$

де P_i – вміст i -го оксиду у масових %; p_i – масовий вміст i -го оксиду в склі; $\sum p_i$ – сумарний масовий вміст всіх оксидів у склі.

Склад стекол у молярних відсотках виражають, зазвичай, у наукових дослідженнях, розрахунках теплових витрат або при використанні діаграм склад-властивість. Вміст окремих оксидів у склі визначають за формулою:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (8.2)$$

де N_i – вміст i -го оксиду у склі в мольних відсотках; n_i – число молей i -го компоненту; $\sum n_i$ – сума молей усіх компонентів скла.

Для перерахунку складу скла з мольних відсотків у масові використовують наступні дії. Спочатку розраховують масовий вміст у склі кожного оксиду. Для цього значення вмісту (мол. %) оксиду множать на його молекулярну масу:

$$p_i = N_i M_i, \quad (8.3)$$

де M_i – молекулярна маса i -го оксиду.

Після чого розраховують склад скла в масових відсотках. Для цього сумують масові вмісти у склі усіх оксидів тобто визначають $\sum p_i$. Вміст i -го оксиду у склі у мас. % буде дорівнювати:

$$P_i = \frac{p_i \cdot 100}{\sum p_i} = \frac{N_i M_i \cdot 100}{\sum N_i M_i}. \quad (8.4)$$

Приклад. Дано скло складу (у мол. %): SiO₂ 75,0; CaO 12,5; Na₂O 12,5. Молярні маси даних оксидів дорівнює: SiO₂ 60,09; CaO 56,08; Na₂O 61,98. Виразити склад у масових відсотках.

Визначимо кількість масових частин оксидів у складі скла:

$$\begin{aligned}
 p_{Na_2O} &= 12,5 \cdot 61,98 = 774,75 \\
 p_{CaO} &= 12,5 \cdot 56,08 = 701,00 \\
 p_{SiO_2} &= 75,0 \cdot 60,09 = 4506,75
 \end{aligned}$$

$$\sum p_i = 774,75 + 701,00 + 4506,75 = 5982,50$$

Звідки:

$$\begin{aligned}
 P_{Na_2O} &= \frac{774,75 \cdot 100}{5982,50} = 12,95 \\
 P_{CaO} &= \frac{701,00 \cdot 100}{5982,50} = 11,72 \\
 P_{SiO_2} &= \frac{4506,75 \cdot 100}{5982,50} = 75,33
 \end{aligned}$$

$$\sum P_i = 12,95 + 11,72 + 75,33 = 100,00$$

Вказаний розрахунок можна здійснити іншим методом. Спочатку визначають молекулярну формулу заданого скла. Для цього ділять вміст кожного компонента у мол. % на вміст одного з компонентів, наприклад CaO. Тоді склад скла можна виразити наступною молекулярною формулою:



Далі перераховують отриману формулу на масові частини: $61,98 \cdot 1 = 61,98$ мас.ч. Na₂O; $56,08 \cdot 1 = 56,08$ мас.ч. CaO; $60,09 \cdot 6 = 360,54$ мас.ч. SiO₂. Для всієї формули відповідно $61,98 + 56,08 + 360,54 = 478,60$ мас.ч.

Звідки можна визначити вміст оксидів у склі мас. %:

$$\begin{aligned}
 P_{Na_2O} &= \frac{61,98 \cdot 100}{478,60} = 12,95 \\
 P_{CaO} &= \frac{56,08 \cdot 100}{478,60} = 11,72 \\
 P_{SiO_2} &= \frac{360,54 \cdot 100}{478,60} = 75,33
 \end{aligned}$$

$$\sum P_i = 12,95 + 11,72 + 75,33 = 100,00$$

8.1.2. Перерахунок складу скла з масових відсотків у молярні

Для перерахунку складів стекол з масових відсотків у молярні спочатку визначають число молів у склі всіх його компонентів. Для *i*-го компонента:

$$n_i = \frac{P_i}{M_i} \quad (8.5)$$

Потім розраховують N_i за формулою:

$$N_i = \frac{n_i \cdot 100}{\sum n_i} \quad (8.6)$$

де $\sum n_i$ – сума молів усіх компонентів скла.

Приклад 1. Дано скло зі складом (у масових %): SiO_2 75,33; CaO 11,72; Na_2O 12,95. Необхідно виразити заданий склад у молярних відсотках.

Визначимо число молей кожного компоненту скла:

$$n_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{12,95}{61,98} = 0,2089$$

$$n_{\text{CaO}} = \frac{11,72}{56,08} = 0,2089$$

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{75,33}{60,09} = 1,2536$$

$$\sum n_i = 0,2089 + 0,2089 + 1,2536 = 1,6714$$

Звідки:

$$N_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{0,2089 \cdot 100}{1,6714} = 12,5$$

$$N_{\text{CaO}} = \frac{0,2089 \cdot 100}{1,6714} = 12,5$$

$$N_{\text{SiO}_2} = \frac{1,2536 \cdot 100}{1,6714} = 75,0$$

$$\sum N_i = 12,5 + 12,5 + 75,0 = 100,0$$

Склад також можна записати у вигляді наступної молекулярної формули (у відповідності до визначеного числа молів кожного компоненту):



Поділивши коефіцієнти цієї формули на коефіцієнт при CaO , отримаємо зведену формулу:



Завдання. Дано скло з оксидним складом (у мас. %) наведеним у таблиці 8.1. Необхідно виразити заданий склад у молярних відсотках.

Таблиця 8.1. Варіанти завдань.

Оксид	Номер завдання (варіант)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	47	65	59	45	76	69	67	57	55	71
TiO ₂		2			4		4		2	
B ₂ O ₃	7	5	8		2	20	8	20		15
Al ₂ O ₃	5	5	2	5	1	5	5	5	8	5
Fe ₂ O ₃	1									
MgO		8		10	2			6	3	
CaO	5	3					2			5
BaO			15							
ZnO					8				9	
PbO	32	10	10	35			10	10	15	
Li ₂ O				5					8	
Na ₂ O		2	4		7	5	4	2		4
K ₂ O	3		2			1				

8.1.3. Розрахунок шихти з хімічно чистих сировинних компонентів

Такого роду задачі зустрічаються переважно в лабораторній практиці, де компонентами є реактиви високого ступеню чистоти.

Приклад. Необхідно зварити скло наступного складу (у мас. %): SiO₂ 75; CaO 10; Na₂O 15. Заданий наступний склад сировинних матеріалів (мас. %): кварцовий пісок SiO₂ 100; вапно Ca(OH)₂ 100; сода Na₂CO₃ 100.

1) розрахунок складу шихти на 100 масових частин скла.

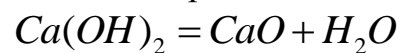
Визначаємо кількість піску.

100 мас. ч. піску вносять 100 мас. ч. SiO₂

x мас. ч. піску вносять 75 мас. ч. SiO₂

$$x = \frac{100 \cdot 75}{100} = 75 \text{ мас. ч.}$$

Визначаємо кількість вапна. Вапно у процесі варіння скла розкладається за рівнянням:



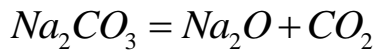
74,09 мас. ч. Ca(OH)₂ вносять 56,08 мас. ч. CaO

y мас. ч. Ca(OH)₂ вносять 10 мас. ч. CaO

$$y = \frac{74,09 \cdot 10}{56,08} = 13,21 \text{ мас. ч.,}$$

де 74,09 та 56,08 – відповідні молярні маси Ca(OH)₂ та CaO.

Визначаємо кількість соди. Оксид натрію переходить у скло за рівнянням розкладу карбонату натрію:



105,98 мас. ч. соди вносять 61,98 мас. ч. Na₂O

z мас. ч. соди вносять 15 мас. ч. Na₂O

$$z = \frac{105,98 \cdot 15}{61,98} = 25,65 \text{ мас. ч.}$$

Приймаємо втрати на випаровування Na₂O у процесі скловаріння у кількості 5 %. Отже, необхідна маса соди дорівнює 25,65 · 1,05 = 26,93 мас. ч.

Таким чином, для отримання 100 мас. ч. скла заданого складу необхідно обрати шихту наступного складу (у мас. ч.):

Пісок	75,00
Вапно	13,21
Сода	26,93
<hr/>	
Всього	115,14

Для даного випадку можна розрахувати теоретичний вихід скла:

115,14 мас.ч. шихти – 100 мас. ч. скла

100 мас.ч. шихти – x мас. ч. скла

$$x = \frac{100 \cdot 100}{115,14} = 86,85\%$$

Завдання. Використовуючи оксидний склад (табл. 8.1) розрахувати склад шихти у масових відсотках. У якості вихідних матеріалів обрати оксиди, карбонати або гідроксиди відповідних елементів. У якості таких сполук використати борну кислоту, карбонат магнію, гідроксид кальцію, карбонат барію, нітрат свинцю, нітрат цинку, карбонат літію, карбонат натрію та калію.

8.1.4. Розрахунок шихти із забруднених компонентів

Компоненти для скловаріння, особливо у промисловості, часто можуть містити деякі домішки, у зв'язку з природним походженням мінеральної сировини. Такі природні мінеральні компоненти можуть одночасно вносити декілька оксидів або мати у своєму складі такі, що погіршують певні показники скломаси. Як приклад можна розглянути задачу на вирішення наступної задачі.

Приклад. Необхідно зварити скло із вмістом оксидів (у мас. %): SiO_2 72; CaO 10; Na_2O 18.1. Хімічний склад сировинних матеріалів наведений у таблиці 8.2.

Таблиця 8.2. Склад сировинних матеріалів.

Матеріал	Вміст у мас. %										
	SiO_2	TiO_2	CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	CaO	Na_2O	NaCl	в.п.п.
Пісок	98,92	0,03	–	0,23	0,03	–	0,05	0,25	0,23	–	0,25
Вапняк	2,16	–	42,88	0,21	0,05	0,25	0,19	54,26	–	–	–
Сода	0,05	–	37,34	0,05	–	–	–	0,08	52,51	0,97	8,97

Розрахунок складу шихти на 100 мас.ч. скла. Позначимо:

x – число мас.ч. SiO_2 , які вносять у склад з піском;

y – число мас.ч. Na_2O , які вносять у склад з содою;

z – число мас.ч. CaO , які вносять у склад з вапняком.

Складаємо систему рівнянь:

$$x = 72 - 0.0005y - 0.0216z;$$

$$y = 18 - 0.0023x;$$

$$z = 10 - 0.0008y - 0.0025x.$$

Після вирішення цієї системи рівнянь отримаємо значення $x = 71,74$;
 $y = 17,83$;

$$z = 9,81.$$

Визначаємо кількість піску.

100 мас.ч. піску – 98,92 мас.ч. SiO_2

x мас.ч. піску – 71,74 мас.ч. SiO_2

$$x = \frac{100 \cdot 71.74}{98.92} = 72.52 \text{ мас.ч.}$$

З піском у скло перейде наступна кількість оксидів (мас.ч.):

$$p\text{SiO}_2 = 71.74;$$

$$p\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{72.52 \cdot 0.23}{100} = 0.17;$$

$$p\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{72.52 \cdot 0.03}{100} = 0.02;$$

$$p\text{TiO}_2 = \frac{72.52 \cdot 0.03}{100} = 0.02;$$

$$p\text{CaO} = \frac{72.52 \cdot 0.25}{100} = 0.18;$$

$$p\text{MgO} = \frac{72.52 \cdot 0.05}{100} = 0.04.$$

$$pNa_2O = \frac{0.95 \cdot 72.52 \cdot 0.23}{100} = 0.16$$

(з урахуванням випаровування 5 %).

Визначаємо кількість соди.

100 мас.ч. соди – 52,51 мас.ч. Na_2O

у мас.ч. соди – 17,83 мас.ч. Na_2O

$$y = \frac{100 \cdot 17.83}{52.51} = 33.95 \text{ мас.ч.}$$

Якщо прийняти втрати на випаровування оксидів лужних металів 5 %, то кількість соди відповідно зміниться:

$$33,94 \cdot 1,05 = 35,64 \text{ мас.ч.}$$

Разом із содою у скло перейдуть такі оксиди: (у мас.ч.):

$$pNa_2O = 17.83;$$

$$pAl_2O_3 = \frac{35.64 \cdot 0.05}{100} = 0.02;$$

$$pCaO = \frac{35.64 \cdot 0.08}{100} = 0.03;$$

$$pSiO_2 = \frac{35.64 \cdot 0.05}{100} = 0.02.$$

Визначимо кількість вапняку.

100 мас.ч. вапняку – 52,26 мас.ч. CaO

z мас.ч. вапняку – 9,81 мас.ч. CaO

$$z = \frac{100 \cdot 9.81}{54.26} = 18.08 \text{ мас.ч.}$$

З вапняком у скломасу перейдуть такі оксиди (у мас.ч.):

$$pCaO = 9.81;$$

$$pMgO = \frac{18,08 \cdot 0.19}{100} = 0.03;$$

$$pAl_2O_3 = \frac{18,08 \cdot 0.21}{100} = 0.04;$$

$$pFe_2O_3 = \frac{18,08 \cdot 0.05}{100} = 0.01;$$

$$pSiO_2 = \frac{18,08 \cdot 2.16}{100} = 0.39.$$

Склад шихти представлено в таблиці 8.3.

Таблиця 8.3. Склад шихти

Склад шихти		Вміст у мас. ч.							Сума оксидів, які переходять у скло
Матеріал	Кількість у мас.ч.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	
Пісок	72,52	71,71	0,17	0,02	0,02	0,18	0,04	0,16	72,33
Сода	35,64	0,02	0,02	–	–	0,03	–	17,83	17,90
Вапняк	18,08	0,39	0,01	0,01	–	9,81	0,03	–	10,28
Σ	126,24	72,15	0,23	0,03	0,02	10,02	0,07	17,99	100,51*

*Відхилення цих величин від отриманих при вирішенні рівнянь можна пояснити двома причинами: по-перше, привнесенням у шихту оксидів, які містяться у забруднених сировинних матеріалах, та, по-друге, округленням при розрахунках.

З таблиці 3 слідує:

126,24 мас.ч. шихти – 100,51 мас.ч. скла

x мас.ч. шихти – 100 мас.ч. скла

$$x = \frac{126.24 \cdot 100}{100.51} = 125.59 \text{ мас.ч.}$$

Звідки знаходимо кількість окремих компонентів, які входять у шихту.

Визначаємо вміст піску:

126,24 мас.ч. шихти – 72,52 мас.ч. піску

125,59 мас.ч. шихти – x мас.ч. піску

$$x = \frac{72.52 \cdot 125.59}{126.24} = 72.16 \text{ мас.ч.}$$

Визначаємо вміст соди:

$$y = \frac{35.64 \cdot 125.59}{126.24} = 35.46 \text{ мас.ч.}$$

Визначаємо вміст вапняку:

$$z = \frac{18.08 \cdot 125.59}{126.24} = 17.97 \text{ мас.ч.}$$

Таким чином, склад шихти на 100 мас.ч. скла буде наступним (у мас.ч.):

Пісок	72,16
Сода	35,46
Вапняк	17,97
<hr/> Всього	<hr/> 125,59

Завдання. Використовуючи хімічний склад сировинних компонентів наведений у таблиці 8.3 розрахувати шихту для стекел, склад яких наведений у таблиці 8.4.

Таблиця 8.4. Варіанти завдань.

Оксид	Варіант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	87	85	83	81	79	77	75	73	71	69
CaO	2	5	8	11	14	17	20	23	26	29
Na ₂ O	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2

8.1.5. Розрахунок в'язкості розплавів стекел

Для розрахунку в'язкості найчастіше використовують рівняння ВФТ (Вогеля-Фалчера-Таммана):

$$\log_{10} \eta = A + \frac{B}{T - T_0}, \quad (8.7)$$

де η – в'язкість виражена в пуазах; T і T_0 – температури в °C; A , B – емпіричні коефіцієнти, що відповідають даній системі.

Хоча застосування такого рівняння обмежене інтервалами вмісту кожного з компонентів скла, проте при використанні правильних інтервалів дає можливість отримати величини в'язкості з незначним відхиленням від експериментальних даних. У таблиці 8.5 представлені коефіцієнти рівняння ВФТ для натрій-кальцій-силікатного скла.

Таблиця 8.5. Коефіцієнти рівняння ВФТ для тарного скла

Оксид	Вміст оксидів у мас. %		Коефіцієнти рівняння ВФТ для різних значень в'язкості		
	від	до	1,5	6,6	12
SiO ₂	59,54	81,11	1807,23	882,15	610,16
Al ₂ O ₃	0	8,25	5,46	4,13	4,03
MgO	0	6,72	-9,91	-1,94	-1,67
CaO	6,47	13,33	-16,52	0	3,70
Li ₂ O	0	1,07	-64,65	-53,35	-43,02
Na ₂ O	9,98	15,33	-23,21	-11,29	-6,42
K ₂ O	0,01	8,74	-12,96	-6,51	-4,73
Fe ₂ O ₃	0	1,50	-13,64	-2,37	0
Cr ₂ O ₃	0	0,40	0	0	9,09
Co ₃ O ₄	0	0,20	0	0	0
TiO ₂	0	1,09	-19,37	0	3,43

Для побудови залежності в'язкості від температури спочатку розраховують декілька початкових величин, на основі коефіцієнтів наведених у таблиці 8.5. Для розрахунку температур $T_{1.5}$, $T_{6.6}$ і T_{12} , які відповідають логарифму в'язкості 1,5, 6,6 та 12, використовують наступне рівняння:

$$T_i = k_{SiO_2} + \sum P_i \cdot k_i, \quad (8.8)$$

де k_{SiO_2} – базовий коефіцієнт SiO_2 для заданої в'язкості, $\sum P_i \cdot k_i$ – сума добутків масового вмісту оксиду на відповідний коефіцієнт при заданій в'язкості.

Приклад. Побудувати криву залежності в'язкості від температури для скла наступного складу (мас. %): SiO_2 – 70; Al_2O_3 – 5; MgO – 2; CaO – 10; Na_2O – 10; K_2O – 3.

Знаходимо величини температури $T_{1.5}$, $T_{6.6}$ і T_{12} :

$$T_{1.5} = 1807.23 + 5 \cdot 5.46 - 2 \cdot 9.91 - 10 \cdot 16.51 - 10 \cdot 23.21 - 3 \cdot 12.96 = 1378.54 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$T_{6.6} = 882.14 + 5 \cdot 4.12 - 2 \cdot 1.93 - 10 \cdot 0 - 10 \cdot 11.29 - 3 \cdot 6.51 = 766.43 \text{ } ^\circ\text{C},$$

аналогічно розраховуємо $T_{12} = 585,53 \text{ } ^\circ\text{C}$.

З отриманих даних будують графік залежності логарифму в'язкості від температури та визначають необхідні показники (Рис. 8.1).

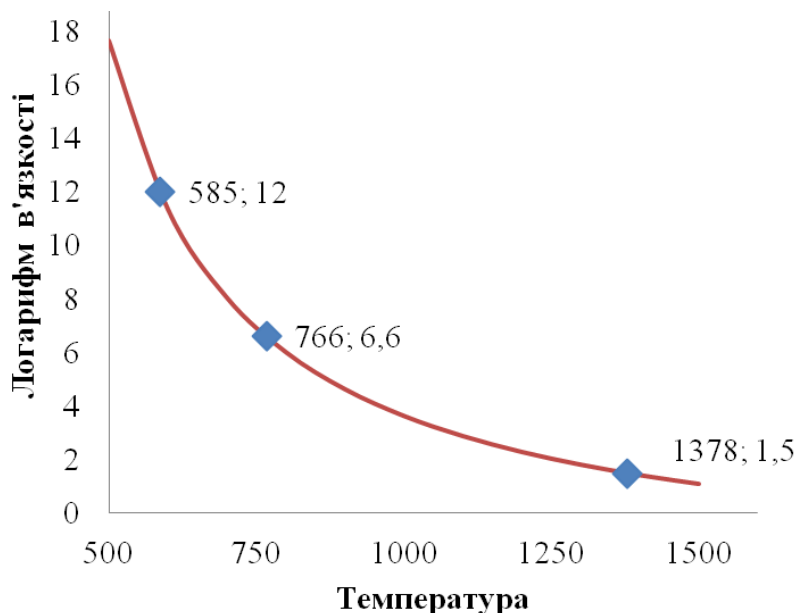


Рис. 8.1. Залежність логарифму в'язкості від температури

Завдання. Розрахувати величини температур при заданій в'язкості (1,5, 6,6 та 12) та побудувати залежність логарифму в'язкості від температури для стекол, склад яких наведений у таблиці 8.6.

Таблиця 8.6. Варіанти завдань

Оксид	Номер завдання (варіант)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	72	80	76,9	70,8	68,8	71	70,7	66	75,6	69
Al ₂ O ₃	1	2	4	6	8					
MgO						1	2	3	4	5
CaO	9,5	7	8	9	10	11	12	13	7	8
Li ₂ O	0									1
Na ₂ O	13	10	11	12	13	14	15	14	13	12
K ₂ O	4,5	1		1		3		4		5
Fe ₂ O ₃				1						
Cr ₂ O ₃			0,1		0,2		0,3		0,4	
Co ₃ O ₄				0,2						

8.1.6. Розрахунок поверхневого натягу стекол

Численні дослідження показують, що залежність поверхневого натягу від хімічного складу скла має емпіричну природу. Найбільш актуальним цей показник стає при високих температурах 1200...1400 °С, коли скломаса має достатньо низьку в'язкість. Розрахувати величину поверхневого натягу (мН/м) можна за формулою:

$$\gamma = k_{SiO_2} + \sum X_i \cdot \gamma_i \quad (8.9)$$

де X_i – мольна частка оксиду, а γ_i – адитивний коефіцієнт для відповідного оксиду, k_{SiO_2} – базовий коефіцієнт для SiO₂ (для даної моделі $k_{SiO_2} = 271,2$). Відповідні коефіцієнти наведені в таблиці 8.7.

Таблиця 8.7. Адитивні коефіцієнти для розрахунку поверхневого натягу стекол при 1400 °С.

Оксид	γ_i	Оксид	γ_i	Оксид	γ_i
SiO ₂	0	Fe ₂ O ₃	2,68	SrO	3,32
Na ₂ O	0	MnO	2,92	SO ₃	0
CaO	3,34	B ₂ O ₃	-2,86	As ₂ O ₃	0
Al ₂ O ₃	3,47	PbO	-1,38	Sb ₂ O ₃	0
MgO	1,96	Li ₂ O	1,48	F	0
K ₂ O	-2,22	BaO	1,28	Cl	0
MoO ₃	-24,5	Rb ₂ O	-3,43		

Приклад. Розрахувати величину поверхневого натягу скла зі складом (у мол. %): $\text{SiO}_2 - 70$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5$; $\text{MgO} - 2$; $\text{CaO} - 10$; $\text{Na}_2\text{O} - 10$; $\text{K}_2\text{O} - 3$.

$$\gamma = 271.2 + 70 \cdot 0 + 5 \cdot 3.47 + 2 \cdot 1.96 + 10 \cdot 3.34 + 10 \cdot 0 - 3 \cdot 2.22 = 319.21 \text{ мН/м}$$

Завдання. Розрахувати величини поверхневого натягу для стекол, склад яких наведений у таблиці 8.8.

Таблиця 8.8. Склади стекол (у мол. %) для розрахунку поверхневого натягу.

Оксид	Варіант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	73	64	72	70	69	61	71	53	70	63
Na_2O	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6
Al_2O_3	1	2	3	4	5	4	3	2	1	0
MgO			2			3			2	
K_2O	2			3		4		6		5
MoO_3		4			6			8		
Fe_2O_3			1				1			2
MnO		2		1				2		
B_2O_3	8	7	6	5	4	8	9	10	11	12
PbO		5		1		4		3		2

8.1.7. Розрахунок теплоємності стекол

Для розрахунку величини теплоємності (Дж/г·К) використовують дані різних авторів, однак найбільш вживаним є розрахунок за даними Гудовича та Применко для інтервалу температур від 800 до 1500 °С:

$$C_p = \sum X_i \cdot C_{p,i}, \quad (8.10)$$

де X_i – масова частка оксиду, а $C_{p,i}$ – відповідне значення теплоємності зазначене у таблиці 8.9.

Приклад. Розрахувати величину теплоємності скла зі складом (у мас. %): $\text{SiO}_2 - 70$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5$; $\text{MgO} - 2$; $\text{CaO} - 10$; $\text{Na}_2\text{O} - 10$; $\text{K}_2\text{O} - 3$.

$$C_p = \frac{70 \cdot 1.286 + 5 \cdot 1.297 + 2 \cdot 1.464 + 10 \cdot 1.879 + 10 \cdot 1.05 + 3 \cdot 1.113}{100} = 1.320 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$$

Завдання. Розрахувати величини теплоємності для стекел, склад яких наведений у таблиці 8.10.

Таблиця 8.9. Параметри для розрахунку теплоємності стекел.

Оксид	Діапазон концентрацій, мас. %	$C_{p,i}$ Дж/(г·К)	Оксид	Діапазон концентрацій, мас. %	$C_{p,i}$ Дж/(г·К)
Al ₂ O ₃	0–30	1,297	Na ₂ O	0–36	1,879
B ₂ O ₃	0–30	1,876	PbO	0–50	0,289
BaO	0–50	0,502	Sb ₂ O ₃	0–25	0,733
BeO	0–15	2,029	SiO ₂	20–85	1,286
Bi ₂ O ₃	0–25	0,544	SrO	0–20	0,797
CaO	0–30	1,05	TiO ₂	0–20	1,253
K ₂ O	0–41	1,113	Y ₂ O ₃	0–20	0,757
La ₂ O ₃	0–20	0,665	ZnO	0–36	1,038
Li ₂ O	0–16	4,197	ZrO ₂	0–20	0,443
MgO	0–30	1,464			

Таблиця 8.10. Склади стекел (у мас. %) для розрахунку теплоємності.

Оксид	Варіант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	95	92	87	85	90	85	85	85	85	85
Al ₂ O ₃	1	2	3	4	5	6	5	4	3	2
B ₂ O ₃	2		6	2		1			9	
BaO				2			4	7		
BeO		1			2					4
B ₂ O ₃		3		4			4		2	
CaO	2		4		3		2		1	5
K ₂ O		2		3		8		4		4

8.1.8. Розрахунок теплопровідності стекел

У силікатних стеклах фононна теплопровідність переважає при температурах до 500...600 °С, а при вищих температурах (від 1000 °С) переважає фотонна теплопровідність. Дослідження показують, що в інтервалі 20...300 °С величина теплопровідності стекел мало залежить від

температури. Для зазначеного інтервалу розрахувати коефіцієнт теплопровідності (Вт/м·К) можна за формулою:

$$k_c = \sum A_i \cdot C_i, \quad (8.11)$$

де A_i – коефіцієнт фоновної теплопровідності для i -го компоненту, C_i – концентрація i -го компоненту в склі. Коефіцієнти для розрахунку представлені в таблиці 8.11.

Таблиця 8.11. Коефіцієнти для розрахунку фоновної теплопровідності стекол у залежності від оксидного складу в масових %.

Оксид	A_i	Оксид	A_i	Оксид	A_i	Оксид	A_i
SiO ₂	0,0133	CuO	0,0333	SrO	0,0084	K ₂ O	0,0027
TiO ₂	-0,0327	ZnO	0,0078	BaO	0,0024	Cs ₂ O	-0,0006
Al ₂ O ₃	0,0139	PbO	0,0035	MnO	-0,0223	B ₂ O ₃	0,0082
MgO	0,0173	Li ₂ O	-0,0088	CoO	0,0312	Fe ₂ O ₃	0,0085
CaO	0,0123	Na ₂ O	-0,0047	NiO	0,0166	Sb ₂ O ₃	-0,0108
Bi ₂ O ₃	0,0053	F ₂	-0,0508				

Приклад. Розрахувати величину теплопровідності скла зі складом (у мас. %): SiO₂ – 70; Al₂O₃ – 5; MgO – 2; CaO – 10; Na₂O – 10; K₂O – 3.

$k_c = 70 \cdot 0,0133 + 5 \cdot 0,0139 + 2 \cdot 0,0173 + 10 \cdot 0,0123 - 10 \cdot 0,0047 + 3 \cdot 0,0027 = 1,1192$
Вт/м·К

Завдання. Розрахувати величини теплопровідності для стекол, склад яких наведений у таблиці 8.12.

Таблиця 8.12. Склади стекол (у мас. %) для розрахунку теплопровідності.

Оксид	Варіант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	77	81	80	78	79	80	81	79	86	81
TiO ₂	1		2		1		2		1	4
Al ₂ O ₃	2		6	2		1			9	1
MgO		4		2	5	3	4	7		
CaO		3		4		2	4		2	
B ₂ O ₃	2	10	4		3		2		1	5
ZnO	8			5		10		8		2
PbO	10		8	6		4	2		1	
Li ₂ O					8					
Na ₂ O		2		3	4		5	6		7

8.1.9. Розрахунок густини стекол

Для розрахунку густини стекол (г/см^3) Жилляр та Дюбрюль запропонували так звану "параболічну формулу":

$$\frac{\sum P_i}{\rho_c} = \sum (AP + BP^2) \quad (8.12)$$

де A та B – константи, а P_i – вміст оксиду в мас. %. Відповідні коефіцієнти наведені в таблиці 8.13.

Таблиця 8.13. Коефіцієнти для розрахунку густини скла за його хімічним складом

Оксид	$A_iP_i + B_iP_i^2$	Вміст оксидів у мас. %
SiO_2	0,454P	0–100
TiO_2	0,150P+0,007P ²	<10
ZrO_2	0,150P+0,0025P ²	<20
Al_2O_3	0,390P	<25
BeO	0,195P+0,009P ²	<15
MgO	0,250P+0,001P ²	<15
CaO	0,175P+0,002P ²	<40(Na_2O <20)
CaO	0,200P+0,001P ²	<25(Na_2O >20)
BaO	0,1P+0,001P ²	<40
ZnO	0,160P	<30
PbO	0,092P	<80
Na_2O	0,286P	<20
Na_2O	0,286P+0,022(P-20) ²	20–50
K_2O	0,333P	<30

Приклад. Розрахувати густину скла із вмістом оксидів (мас. %) : SiO_2 72,5; Al_2O_3 1,2; CaO 9,5; MgO 1,5; Na_2O 15,3.

$$\text{SiO}_2 = 0.454 \cdot 72.5 = 32.915$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.390 \cdot 1.2 = 0.468$$

$$\text{CaO} = 0.175 \cdot 9.5 + 0.002 \cdot 9.5^2 = 1.843$$

$$\text{MgO} = 0.25 \cdot 1.5 + 0.001 \cdot 1.5^2 = 0.377$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 0.286 \cdot 15.3 = 4.376$$

$$\sum (A_iP_i + B_iP_i^2) = 32.915 + 0.468 + 1.843 + 0.377 + 4.376 = 39.979$$

$$\rho = \frac{\sum P_i}{\sum (A_iP_i + B_iP_i^2)} = \frac{100}{39.979} = 2.501$$

Відповідь: густина скла дорівнює 2,501 г/см³

Завдання: Розрахувати величини густини для стекол, склад яких наведений у таблиці 8.14.

Таблиця 8.14. Склади стекол (у мас. %) для розрахунку густини.

Оксид	Варіант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	70	87	78	84	83	81	85	72	85	77
TiO ₂		2		3		3			1	
ZrO ₂		1			1			1		1
Al ₂ O ₃	2	1		3			4			
BeO			2			5		5		
MgO	3		5		2		1		3	
CaO	5	3	3	4	6		4		5	4
BaO	2					4		5	3	
ZnO		6			5					
PbO	8				3		4			5
Na ₂ O	5		8	6		4	2	10	3	4
K ₂ O	5		4			3		7		9

8.1.10. Розрахунок модуля зсуву та пружності стекол

Розрахунок модулів пружності (E) та зсуву (G) також можливо проводити за простими формулами адитивності:

$$E = \sum E_i \cdot C_i \text{ та } G = \sum G_i \cdot C_i, \quad (8.13)$$

де E_i та G_i – парціальні коефіцієнти для відповідного оксиду, а C_i – мольна частка оксиду в склі. У таблиці 8.15 представлені коефіцієнти для розрахунку модулів пружності та зсуву за методом Є. І. Козловської. Відомо, що для технічних стекол модуль пружності складає в середньому 58842 МПа, а модуль зсуву – 22500 МПа.

Таблиця 8.15. Коефіцієнти для розрахунку пружних властивостей стекол.

Оксид	Коефіцієнт для розрахунку модуля (МПа)		Оксид	Коефіцієнт для розрахунку модуля (МПа)	
	пружності	зсуву		пружності	зсуву
SiO ₂	637,5	264,8	ZnO	588,4	284,4
TiO ₂	1677	681,6	CdO	559	269,7
B ₂ O ₃	1520,1	573,7	PbO	420,7	141,2
Al ₂ O ₃	1118	485,4	MnO	600,2	255
Fe ₂ O ₃	510,9	186,3	NiO	1263,1	490,4
BeO	983,6	416,8	CoO	835,6	357
MgO	903,2	372,7	Li ₂ O	666,9	253
CaO	1094,5	485,4	Na ₂ O	583,5	169,7
SrO	945,4	441,3	K ₂ O	402,1	105,9
BaO	612	171,6			

Приклад. Розрахувати модуль пружності та модуль зсуву для скла з оксидним складом (мол. %): SiO₂ 71; Al₂O₃ 2; CaO 10; MgO 2; Na₂O 15.

Модуль пружності:

$$E = 71 \cdot 637.5 + 2 \cdot 1118 + 10 \cdot 1094.5 + 2 \cdot 903.2 + 15 \cdot 583.5 = 69002.4 \text{ МПа}$$

Модуль зсуву:

$$G = 71 \cdot 264.8 + 2 \cdot 485.4 + 10 \cdot 485.4 + 2 \cdot 372.7 + 15 \cdot 169.7 = 27916.5 \text{ МПа}$$

Завдання. Розрахувати величини модулів пружності та зсуву для стекол, склад яких наведений у таблиці 8.16.

Таблиця 8.16. Склади стекол (у мол. %) для розрахунку модулів пружності та зсуву.

Оксид	Варіант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	75	86,5	74	79	71	80	56,8	87	64	79
TiO ₂			2			2			2	
B ₂ O ₃	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al ₂ O ₃		3		4		3		2		1
Fe ₂ O ₃		0,5		1			0,2		1	
MgO	5	2		3	4		5		7	
CaO		1		3		5	10			
PbO	8		9		10		12		9	8
Na ₂ O	11		12		10		9		8	
K ₂ O		5		6		4		3		2

8.1.11. Розрахунок коефіцієнта Пуассона

Коефіцієнт Пуассона μ , як і інші фізико-механічні властивості скла широко використовують при розрахунках режиму відпалу та інших видів термічної обробки, а також напружень у спаях скла з іншими матеріалами:

$$\mu = \sum \mu_i \cdot C_i \quad (8.14)$$

де μ_i – коефіцієнти для відповідного оксиду, а C_i – мольна частка оксиду в склі.

Адитивні коефіцієнти для розрахунку коефіцієнта Пуассона представлені в таблиці 8.17.

Таблиця 8.17. Коефіцієнти μ_i для розрахунку коефіцієнта Пуассона.

Оксид	Коефіцієнт	Оксид	Коефіцієнт
P ₂ O ₅	0,002147	MgO	0,0025
SiO ₂	0,001533	ZnO	0,00346
B ₂ O ₃	0,00284	PbO	0,00276
Al ₂ O ₃	0,00175	BaO	0,00365
Mn ₂ O ₃	0,0025	Na ₂ O	0,00431
CaO	0,004163	K ₂ O	0,003969

Приклад. Розрахувати коефіцієнт Пуассона для скла з оксидним складом (мол. %): SiO₂ 71; Al₂O₃ 2; CaO 10; MgO 2; Na₂O 15.

$$\mu = 71 \cdot 0.001533 + 2 \cdot 0.00175 + 10 \cdot 0.004163 + 2 \cdot 0.0025 + 15 \cdot 0.00431 = 0.2236$$

Завдання. Розрахувати величину коефіцієнта Пуассона для стекл, склад яких наведений у таблиці 8.16. При вмісті оксидів, для яких не надано адитивні коефіцієнти, слід виключити їх зі складу системи та зробити перерахунок на 100 %.

8.1.12. Розрахунок границь міцності скла на стискання та розтяг

Міцність скла при розтягу є одним з найважливіших властивостей, оскільки величина саме цієї властивості визначає можливість застосування скла як конструкційного матеріалу. Крім того цей показник, разом з коефіцієнтом термічного розширення та пружними властивостями визначає термостійкість скла.

Для стекл різного хімічного складу, границя міцності на стискання складає від 750 до 1500 МПа. Границя міцності на розтяг для стекл значно нижча і складає від 30 до 95 МПа. Адитивні коефіцієнти для розрахунку границь міцності представлені в таблиці 8.18. Для розрахунку використовують формулу адитивності:

$$\sigma = \sum \sigma_i \cdot C_i, \quad (8.15)$$

де σ_i – відповідний коефіцієнт, а C_i – масова частка оксиду у склі.

Таблиця 8.18. Адитивні коефіцієнти для розрахунку границь міцності

Оксид	Коефіцієнти для розрахунку границі міцності		Оксид	Коефіцієнти для розрахунку границі міцності	
	на розтяг	на стиск		на розтяг	на стиск
P ₂ O ₅	0,74	7,45	CaO	1,96	1,96
As ₂ O ₅	0,29	9,81	BaO	0,49	6,37
SiO ₂	0,88	12,06	ZnO	1,47	5,88
B ₂ O ₃	0,64	8,83	PbO	0,25	4,71
Al ₂ O ₃	0,49	9,81	Na ₂ O	0,2	5,1
MgO	0,1	10,79	K ₂ O	0,1	0,49

Приклад. Розрахувати величини границь міцності на розтяг і стиск для скла з оксидним складом (мас. %): SiO₂ 71; Al₂O₃ 2; CaO 10; MgO 2; Na₂O 15.

Розрахунок границі міцності на розтяг:

$$\sigma_p = 71 \cdot 0.88 + 2 \cdot 0.49 + 10 \cdot 1.96 + 2 \cdot 0.1 + 15 \cdot 0.2 = 86.26 \text{ МПа.}$$

Розрахунок границі міцності на стискання:

$$\sigma_c = 71 \cdot 12.06 + 2 \cdot 9.81 + 10 \cdot 1.96 + 2 \cdot 10.79 + 15 \cdot 5.1 = 993.56 \text{ МПа.}$$

Завдання. Розрахувати величини границь міцності на розтяг і стиск для стекол, склад яких наведений у таблиці 8.19.

Таблиця 8.19. Склади стекол (у мас. %) для розрахунку границь міцності.

Оксид	Варіант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	72	76	77	77	80	70	80	72	75	70
P ₂ O ₅	5		4		2		1		3	
As ₂ O ₅		3		2		3		2		1
B ₂ O ₃	5	6	7	8	9	10	9	8	7	6
Al ₂ O ₃	5	4	3	2	1	2	3	4	5	6
MgO		2		3		4		5		4
CaO			3		5		7		9	
BaO	4	9		7		8		6		5
PbO	5		4		3	1		2		5
Na ₂ O	4		2	1		2		1	1	3

8.1.13. Розрахунок твердості стекол

Для розрахунку твердості H_A Ауербах отримав розрахункові коефіцієнти, які представлені в таблиці 8.20. Твердість розраховують з використанням звичайної адитивної формули при вмісті компонентів вираженому в мас. % :

$$H_A = \sum H_{A,i} \cdot C_i, \quad (8.16)$$

де $H_{A,i}$ – відповідний коефіцієнт, а C_i – масова частка оксиду у склі. Зазвичай твердість стекол знаходиться в інтервалі 1500...3500 МПа.

Таблиця 8.20. Коефіцієнти для розрахунку твердості стекол

Оксид	Коефіцієнт	Оксид	Коефіцієнт
P ₂ O ₅	12,95	BaO	19,12
SiO ₂	32,56	ZnO	69,63
B ₂ O ₃	7,36	PbO	14,22
Al ₂ O ₃	99,05	Na ₂ O	-25,99
CaO	-62,57	K ₂ O	38,25

Приклад. Розрахувати величину твердості скла з оксидним складом (мас. %): SiO₂ 72; P₂O₅ 5; B₂O₃ 5; CaO 2; BaO 8; PbO 8.

$$H_A = 72 \cdot 32.56 + 5 \cdot 12.95 + 5 \cdot 7.36 - 2 \cdot 62.57 + 8 \cdot 19.12 + 8 \cdot 14.22 = 2587.45 \text{ МПа.}$$

Завдання. Розрахувати величини твердості для стекел, склад яких наведений у таблиці 8.21.

Таблиця 8.21. Склади стекел (у мас. %) для розрахунку твердості.

Оксид	Варіант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	85	79	81	75	78	75	81	81	61	85
P ₂ O ₅		3	5		7	9		11	13	1
B ₂ O ₃	2		4	5	6		8		10	2
Al ₂ O ₃	8		5		4		3		2	
CaO		3		1		5		4		5
BaO		5		4				4		
ZnO	5		5	10	5	4			6	
PbO		10		5		7	8		8	7

8.1.14. Розрахунок коефіцієнта термічного розширення стекел

Для розрахунку коефіцієнта термічного розширення Жилляр та Дюбрюль запропонували так звану "параболічну формулу":

$$\alpha \cdot 10^7 = \sum (A_i P_i + B_i P_i^2), \quad (8.17)$$

де A_i та B_i – адитивні коефіцієнти, а P_i – вміст оксиду в мас. %. Відповідні коефіцієнти наведені в таблиці 8.22.

Таблиця 8.22. Коефіцієнти для розрахунку середнього лінійного коефіцієнту термічного розширення скла.

Оксид	$(A_i P_i + B_i P_i^2) \cdot 10^7$	Оксид	$(A_i P_i + B_i P_i^2) \cdot 10^7$
SiO ₂	0,04P	CaO	0,75P+0,035P ²
TiO ₂	0,2P	BaO	0,91P+0,014P ²
ZrO ₂	0,125P-0,025P ²	ZnO	0,775P-0,0125P ²
B ₂ O ₃	-0,4P+0,01P ²	MnO	0,7P
Al ₂ O ₃	0,2P	PbO	1,15P-0,0005P ²
Fe ₂ O ₃	0,4P+0,01P ²	Na ₂ O	5,1P-0,0333P ²
Fe ₂ O ₃ +FeO	0,15P+0,02P ²	K ₂ O	4,2P-0,0333P ²
MgO	0,0		

Слід зазначити, що надані коефіцієнти (табл. 8.22) не можуть бути використані для розрахунку коефіцієнта термічного розширення у випадку, коли вміст оксиду бору або свинцю занадто високі поряд із незначним вмістом оксидів лужних металів (приблизно до 5 %).

Приклад. Розрахувати КЛТР для скла із вмістом оксидів (мас. %):
 SiO_2 72,5; Al_2O_3 1,2; CaO 9,5; MgO 1,5; Na_2O 15,3.

$$\text{SiO}_2 = 0.04 \cdot 72.5 = 2.90$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.2 \cdot 1.2 = 0.24$$

$$\text{CaO} = 0.75 \cdot 9.5 + 0.035 \cdot 9.5^2 = 10.29$$

$$\text{MgO} = 0.0 \cdot 1.5 = 0.0$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 5.1 \cdot 15.3 - 0.0333 \cdot 15.3^2 = 70.23$$

$$\alpha = 2.90 + 0.24 + 10.29 + 0.0 + 70.23 = 83.6 \cdot 10^{-7}$$

8.1.15. Розрахунок коефіцієнта заломлення стекол

Коефіцієнт заломлення є важливим показником при розробці нових типів оптичних стекол. За методом Жилляра та Дюбрюля також можна розрахувати коефіцієнт заломлення використовуючи "параболічну формулу":

$$n = \sum (A_i P_i + B_i P_i^2), \quad (8.18)$$

де A_i та B_i – адитивні коефіцієнти, а P_i – вміст оксиду в мас. %.
 Відповідні коефіцієнти наведені в таблиці 8.23.

Таблиця 8.23. Коефіцієнти для розрахунку показника заломлення скла.

Оксид	$A_i P_i + B_i P_i^2$	Границі вмісту оксиду, %	Оксид	$A_i P_i + B_i P_i^2$	Границі вмісту оксиду, %
SiO_2	$0,01458P$	0-100	ZnO	$0,01675P$	0-18
TiO_2	$0,0200P$	0-10	PbO	$0,01760P$	0-40
B_2O_3	$0,01725P - 50 \cdot 10^{-6} \cdot P^2$	0-10		$0,01760P \cdot 140 \cdot 10^{-6} \cdot (P-40)^2$	40-80
Al_2O_3	$0,01510P$	0-20	Li_2O	$0,01820P$	0-25
Fe_2O_3	$0,01875P$	0-15		$0,01980P - 64 \cdot 10^{-6} \cdot P^2$	25-45
	$0,01875P + 88 \cdot 10^{-6} \cdot (P-15)^2$	15-40	Na_2O	$0,01618P$	0-20
MgO	$0,01700P$	0-15		$0,01646P - 14 \cdot 10^{-6} \cdot P^2$	20-55
CaO	$0,01785P$	0-40	K_2O	$0,01575P$	0-20
BaO	$0,01690P$	0-50		$0,01575P + 130 \cdot 10^{-6} \cdot (P-20)^2$	20-60

Приклад. Розрахувати показник заломлення для скла із оксидним складом: SiO_2 72,5; Al_2O_3 1,2; CaO 9,5; MgO 1,5; Na_2O 15,3.

$$SiO_2 = 0.01458 \cdot 72.5 = 1.05705$$

$$Al_2O_3 = 0.01510 \cdot 1.2 = 0.01812$$

$$CaO = 0.01785 \cdot 9.5 = 0.169575$$

$$MgO = 0.01700 \cdot 1.5 = 0.0255$$

$$Na_2O = 0.01618 \cdot 15.3 = 0.247554$$

$$n = 1.05705 + 0.01812 + 0.169575 + 0.0255 + 0.247554 = 1.518$$

Завдання. Виходячи з хімічного складу (табл. 8.24) розрахувати коефіцієнт заломлення скла.

Таблиця 8.24. Варіанти завдань (склад у мас. %).

Оксид	Номер завдання									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	47	65	59	45	76	69	67	71	71	72
TiO ₂		2			4		4	2	3	5
B ₂ O ₃	7	5	8		2	20	8	5	6	5
Al ₂ O ₃	5	5	2	5	1	5	5	3	2	4
MgO	1	8		10	2					
CaO	5	3					2	4	5	3
BaO			15		8				5	
PbO	32	10	10	35			10	7		5
Na ₂ O		2	4	5	7	5	4	6	8	3
K ₂ O	3		2			1		2		3

8.2. Лабораторні роботи

8.2.1. Визначення інтервалу розм'якшення скла. Метод витягування нитки (метод Лілі)

В'язкість густих рідин і розплавів, наприклад скла при 600...700 °С, визначають методом витягування нитки.

Для цієї мети застосовують прилад, зображений на рис. 8.2. Прилад складається з вертикальної електричної печі 1. Всередині поміщений скляний стрижень діаметром від 0,5 до 0,7 см, довжиною 50 см. Стрижень закріплений в ніхромових тримачах 2. Нижній кінець тримача з'єднаний зі стременим 3, до якого прикріплено тяга 4 із закріпленим на ньому дзеркальцем 5. Пристрій спирається на нерухому опору 6. Проти дзеркала розташована шкала 7. До стремени підвішується вантаж 8. При нагріванні до температури t °С скляний стрижень розм'якшується і під дією вантажу розтягується. Завдяки цьому нижній тримач опускаються, і натискають на тягу що веде до зміни положення дзеркальця; останнє відкидає «зайчик» на шкалу.

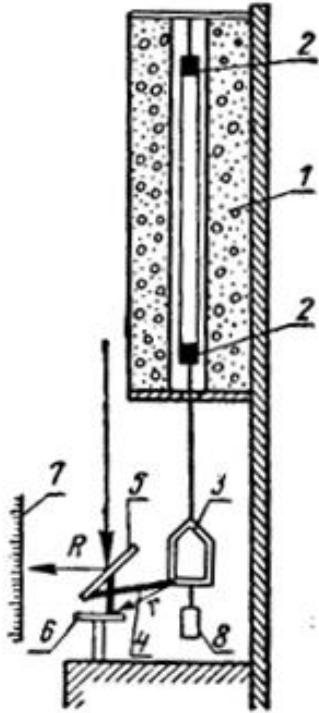


Рис. 8.2. Схема лабораторної установки

Швидкість розтягування скляного стрижня при даній температурі дорівнює:

$$v = \frac{lr}{2Rt} \text{ см / с,} \quad (8.19)$$

де:

v – швидкість розтягування стрижня;

l – довжина пробігу «зайчика» за шкалою за час t ;

r – відстань між точками опори;

R – відстань між дзеркалом і шкалою;

t – час.

Визначивши швидкість розтягування стрижня, знаходять в'язкість скла за формулою:

$$\eta = \frac{LPg}{3Sv}, \quad (8.20)$$

де:

L – довжина скляного зразка;

P – вага вантажу;

g – прискорення сили тяжіння;

S – площа поперечного перерізу стрижня;

v – швидкість розтягування стрижня.

В'язкість стекел змінюється в залежності від їх складу і температури. Заміна кремнезему в вапняно-натрієвих стеклах на оксид натрію знижує, а на оксид алюмінію підвищує їх в'язкість. Оксид заліза знижує в'язкість; такий же вплив надає оксид свинцю і часткова заміна кремнезему борним ангідридом і фторидами. Підвищення температури силікатного розплаву одного і того ж хімічного складу призводить до зменшення в'язкості.

Стекла, у яких в'язкість у порівняно короткому інтервалі температур змінюється на значну величину, називаються «короткими», а стекла з невеликою зміною в'язкості в широкому температурному інтервалі «довгими».

Вироблення коротких стекел ускладнене, тому що такі стекла швидко стають малорухомими в процесі формування. Довгі стекла більш придатні для вироблення. Практично формування стекел може бути розпочато при в'язкості 1000 пуаз і закінчується при $10^8 \dots 10^9$ пуаз. Скло з в'язкістю 10^{13} пуаз крихке, а в'язкістю 10^2 пуаз легко відливається.

8.2.2. Визначення умов ліквіації. Градієнтний метод

Скло – нерівноважна субстанція. При певних температурах воно може зазнавати фазові перетворення: кристалізацію або ліквіацію. В обох випадках скло втрачає прозорість – зазнає глушіння.

Утворення кристалів при переході скловидної речовини в кристалічну називають кристалізацією, а в скловиробі – розсклуванням, заруханням або девітрифікацією.

Оптимальні умови для кристалізації визначаються температурою і тривалістю витримки скла, його складом і газовим середовищем.

Процес кристалізації скла протікає в температурній області його переохолодження. Переохолоджений стан характеризується, в першу чергу, числом центрів кристалізації (ЧЦК), що утворюються в одиниці об'єму в одиницю часу, і лінійною швидкістю кристалізації (ЛШК), що представляє собою відношення лінійного росту кристалів до часу.

Як правило, температурний максимум ЛШК не збігається з максимумом ЧЦК і спостерігається при більш високих температурах.

Відомо, що залежно від характеру взаємного розташування кривих ЧЦК і ЛШК переохолоджений розплав може перейти або до склоподібного стану, або частково або повністю закристалізуватися.

Взаємним розташуванням кривих ЧЦК і ЛШК визначається також структура закристалізованих стекол (рис. 8.3). Суттєвими в практичній діяльності є значення температур, що охоплюють інтервал кристалізації – температури верхньої і нижньої меж кристалізації. Температура верхньої межі кристалізації – температура, при якій з'являються перші кристали в скломасі. Температура нижньої межі кристалізації – температура, при якій в'язкість скла настільки велика, що центри кристалізації практично не виникають і, отже, навіть поодинокі кристали не можуть утворитися. Схильністю стекол до кристалізації визначається ряд технологічних режимів у виробництві скловиробів: вироблення, формування, відпалу, вторинною термообробкою.

Кристалізаційну здатність стекол визначають багатьма методами, але найбільш швидкий і який дає найбільш повну інформацію про кристалізацію є метод стабільного падіння температур, або метод градієнтної кристалізації.

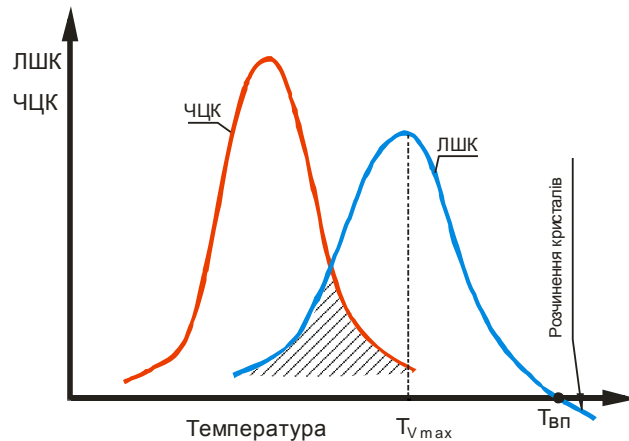


Рис. 8.3 – Кінетика кристалізації за Тамманом


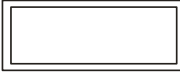

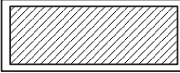
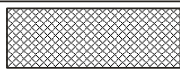

Метод полягає в тому, що зразки скла певної довжини або шматочки скла розмішують по довжині печі, температура в якій рівномірно збільшується від завантажувального отвору в глиб печі. Контроль розподілу температур по довжині печі здійснюють кількома термопарами, стаціонарно встановлених в певних точках печі по її довжині. Піддослідні стекла витримують заданий час (від 1 до 1,5 год) у певному інтервалі температур, який охоплює весь температурний інтервал кристалізації. Після витримки зразки швидко витягають з печі і після охолодження на поперечних зрізах (зламах) вивчають вплив термообробки на кристалізаційну здатність стеклок для різних температур досліджуваного інтервалу (з кроком 25...50 °С).

Підготовлені зразки скла у вигляді штапиків, мінімальний розмір перерізу яких не менше 8–10 мм, максимальний 10–12 мм, або шматочки скла таких же перерізів укладають в човники або канавки спеціально виготовлені для роботи шамотної підставки. Загальна довжина зразків повинна бути не менше 150 мм, підставку (човники) встановлюють у градієнтну силітову піч таким чином, щоб останні зразки скла перебували точно під spaєм останньої термопари, пропущеної через склепіння печі. Включають нагрів печі і ставлять автотрансформатор на максимальну напругу, щоб забезпечити швидкий розігрів печі до заданої температури по термопарі, встановленої над переднім краєм зразків. Термостатування печі здійснюють підбором напруги (на автотрансформаторі), що подається на нагрівачі печі. Періодично (один раз на 10 хв) контролюють розподіл і стабілізацію температур по довжині печі за допомогою термопар, також пропущених через склепіння печі. Контроль проводять потенціометром, підключеним до термопар через перемикач. Після досягнення стаціонарного режиму скла його витримують у печі 1,5 ... 2 години. Потім підставку (човники) швидко витягають з печі і охолоджують. За отриманим графіком залежності температури від довжини печі

відзначають розподіл температур по довжині підставки (човників). Оцінку кристалізаційної здатності стекол проводять на поперечних зрізах або відколах зразків, термооброблених при певних температурах. Вивчення проводять як візуально, так і під мікроскопом. Розшифровку кристалічних фаз проводять за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Якісну оцінку ступеня кристалізації стекол (табл. 8.25) звичайно дають за шестибальною шкалою. Результати досвіду приводяться у вигляді отриманого температурного графіка, поєднаного з діаграмою з умовними позначками (табл. 8.25); результати спостережень записують у табл. 8.26.

Таблиця 8.25. Характеристики стекол та їх умовні позначення

Бал	Характеристика кристалізації стекол	Умовне позначення ступеня кристалізації
1	2	3
1	Відсутність ознак кристалізації	
2	Поверхнева кристалізація у вигляді невеликих роз'єднаних ділянок	
3	Поверхнева кристалізація у вигляді суцільної тонкої плівки	
4	Поверхнева кристалізація у вигляді суцільної товстої кірки із частковим поширенням кристалів у глиб зразка	
5	Розповсюдження кристалізації по всьому об'ємі зразка. Кристалізація груба	
6	Умовно повна кристалізація зразка (ситалоподібна структура)	

Таблиця 8.26. Результати спостережень

Інтервал температур	Якісна оцінка ступеня кристалізації

8.2.3. Визначення крайового кута змочування розплавом скла поверхонь різної природи (кераміка, метал, скло)

Кут змочування (Θ) – характеристика змочуваності матеріалу рідиною, кут, який утворений краєм краплі рідини на поверхні (Рис. 8.4).

Поверхня змочується рідиною, якщо кут змочування гострий і не змочується, якщо він тупий.

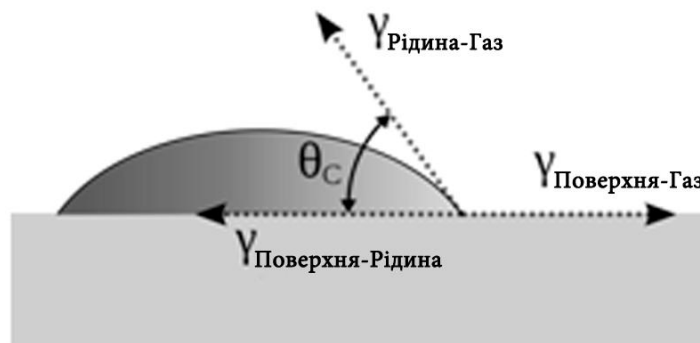


Рис. 8.4 – Схема утворення кута змочування

Розрізняють три основні випадки залежно від значення рівноважного крайового кута:

- 1) крайовий кут тупий ($180^\circ > \Theta > 90^\circ$) – рідка фаза не змочує тверду;
- 2) крайовий кут гострий ($90^\circ > \Theta > 0^\circ$) – змочування або обмежене змочування;
- 3) рівноважний крайовий кут не встановлюється, крапля розтікається в тонку плівку – повне змочування.

Величина крайового кута змочування залежить від величин питомої вільної поверхневої енергії (поверхневого натягу σ) трьох дотичних по периметру змочування поверхонь розділу поверхня-рідина ($\sigma_{ПР}$), поверхня-газ ($\sigma_{ПГ}$) та рідина-газ ($\sigma_{РГ}$) і визначається співвідношенням:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{ПГ} - \sigma_{ПР}}{\sigma_{РГ}} \quad (8.21)$$

Для вимірювання крайового кута змочування використовують спеціальний пристрій – гоніометр, або спеціалізоване програмне забезпечення з функцією виміру кутів на зображеннях.

Форму краплі на підкладці фотографують. Крайовий кут визначають безпосередньо за фотознімком вимірювальним мікроскопом, методом проведення дотичної до контуру краплі в точку перетину трьох поверхонь, як показано на рисунку.

Хід виконання роботи

У муфельній печі варять скло заданого складу (зазвичай легкоплавкий склад до $800\text{...}900^\circ\text{C}$) або розплавляють готову масу. Досліджувані поверхні – скляну, металеву та керамічну пластини поміщають у піч та нагрівають до $200\text{...}300^\circ\text{C}$.

Після нагрівання, на кожну з пластин наливають по декілька крапель розплаву скла та залишають до повного охолодження. Після охолодження, для кожного випадку визначають крайовий кут змочування. На основі отриманих результатів роблять висновки стосовно особливостей взаємодії скломаси з поверхнями різної природи.

8.2.4. Колоїдне фарбування скла (отримання венеціанського скла)

Ціль та задачі роботи

Отримати стекла забарвлені колоїдними частинками. Навчитися проводити технологічні розрахунки та отримувати матеріали із заданими властивостями.

Теоретичні відомості

Низькодисперсні золі (з крупнішими частками) поглинають промені з більшою довжиною хвилі (червоні, помаранчеві, жовті), забарвлюючись у додаткові кольори: зелений, жовтий і синій. Яскравість забарвлення золів металів у світлі використовують для отримання забарвлених стекол.

Рубінове скло, що забарвлене золем золота, як правило, має інтенсивне забарвлення. Спосіб отримання рубінового скла, який був відомий ще у середньовіччі, у XVII ст. був втрачений і потім знову відкритий М. В. Ломоносовим. Рубінове скло утворюється при сплаві скломаси з невеликою кількістю хлориду золота. При охолодженні скломаса перетворюється або у абсолютно прозоре, або у трохи жовтувате скло. Щоб скло забарвити у червоний колір, його повторно нагрівають. При подальшому повільному охолодженні воно забарвлюється у червоний колір. Ця операція називається наведенням забарвлення.

Під час повторного нагрівання скло поступово розм'якшується, а в'язкість його зменшується настільки, що дозволяє частинкам золота пересуватися. Пересуваючись, вони утворюють найдрібніші центри кристалізації, які поступово укрупнюються. Температура темночервоного жару оптимальна для зародження центрів кристалізації і повільного зростання кристалів золота.

Якщо своєчасно припинити нагрівання і охолодити скло, підвищивши таким чином в'язкість, то процес росту кристалів припиниться, «барвник» залишиться в охолодженому склі у такому вигляді, в якому він був в останні моменти перед охолодженням, тобто у колоїдно-дисперсному стані. Скло набуває рубіново-червоного забарвлення. Рубінові стекла являють собою застиглий колоїдний розчин, який складається зі скла (дисперсійного середовища) і барвника (дисперсної фази). При нагріванні або перетримці скла, під час наведення забарвлення, частинки «барвника», в даному випадку золота, надалі

укрупнюються і можуть досягти 400...700 мкм. Така величина частинок характеризує вже грубодисперсні системи – суспензії. Скло мутніє.

Аналогічне явище спостерігається при забарвленні скла в червоний колір міддю та селеном. Стекла, забарвлені міддю, називаються мідними рубінами. Сплавляючи шихту з оксидом міді (I) в присутності відновників, отримують майже безбарвне прозоре скло. Забарвлення наводять шляхом повторного нагрівання скла до 500...700 °С. Суттєве значення має тривалість повторного нагріву. При тривалому нагріванні мідні частки значно укрупнюються, скло темніє та втрачає прозорість. Кількість міді для отримання мідного рубіну становить близько 0,25 %. На процес укрупнення частинок міді, крім температури і тривалості процесу наведення забарвлення, істотно впливає склад скломаси. Підвищений вміст у стеклах СаО ускладнює процес наведення забарвлення. При заміні СаО на Na₂O цей процес полегшується. Для отримання рубінових стекол необхідний спеціальний хімічний склад скломаси. У таблиці 8.27 приведені склади основних рубінових стекол на основі золота, міді та селеніду кадмію.

Таблиця 8.27. Склади рубінових стекол.

Оксиди/компоненти	Масова доля оксиду (компоненту) у складі скла, мас. %		
	№ 1	№ 2	№ 3
SiO ₂	20	20	30
B ₂ O ₃	10	15	25
Na ₂ O	35	30	20
ZnO	5	10	0
CaO	0	0	10
BaO	35	0	15
CdO	1	0	0
Cu	0	0,8	0
Au	0	0	0,02
Al	0	0,2	0
C	0	0,3	0
Se	2	0	0

На відміну від промислових стекол, дані склади легкоплавкі (до 800...900 °С), однак суть процесу від цього не змінюється.

Хід виконання роботи

1. Написати реакції розкладу сировинних компонентів виходячи зі складу скла, заданого викладачем.

2. Розрахувати необхідну кількість сировинних компонентів по реакціях розкладу. Розрахунок проводити на 100 частин скломаси. Для приготування шихти зважити п'яту частину розрахованої кількості сировинних компонентів.
3. Сировинні компоненти підготувати та ретельно перемішати у порцеляновій ступці. При перемішуванні ввести у шихту барвники.
4. Приготовлену шихту висипають у порцеляновий тигель, який поміщають у піч, попередньо нагріту до 200...300 °С.
5. Нагріти піч до 800 °С та періодично (через 10...15 хвилин) вимірювати температуру печі.
6. Зробити витримку при максимальній температурі протягом 50...60 хвилин для повного проварювання шихти.
7. Витягнути порцеляновий тигель з печі, вилити зварену скломасу на попередньо прогріту (до 200 °С) металеву пластину.
8. Провести візуальний огляд звареної та охолодженої скломаси. Записати колір, прозорість, наявність пухирців та інших дефектів. Зробити висновок про ступінь провару скломаси.
9. Для наведення забарвлення помістити зразки скломаси у піч при 500 °С та витримати протягом 10 хвилин. У разі недостатнього ефекту зміни кольору операцію повторюють.
10. Отримані зразки повільно охолоджують на нагрітій металевій пластині. Фіксують зміну кольору та інших параметрів.

8.2.5. Отримання дзеркал. Реакція "срібного дзеркала"

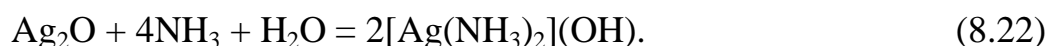
Найбільш якісні дзеркала одержують хімічним срібленням. Товщина плівки срібла може сягати 0,15...0,3 мкм. В якості центрів кристалізації використовують хлорид олова. В якості джерела срібла використовують лужний розчин нітрату срібла. Відновником зазвичай є інвертний цукор, винна кислота та її солі або формальдегід. Найчастіше використовують інвертний цукор, який отримують шляхом кип'ятіння звичайного цукру з сірчаною кислотою. У результаті гідролізу утворюється суміш фруктози та глюкози, яка містить альдегідну групу. Під дією глюкози відбуваються відновлення металічного срібла і осадження його на поверхні скла. Процес сріблення триває 5...10 хв. Для отримання більш товстої плівки процес може здійснюватися двічі (подвійний налив) або тричі (потрійний налив).

Після металізації на тонкий срібний шар наносять захисне покриття – мідну плівку такої ж товщини, як срібний шар. На мідну плівку наносять лакофарбові матеріали – нітролак з алюмінієвою пудрою або нітроемаль, які запобігають утворенню механічних пошкоджень захисного шару.

Для проведення роботи необхідні: скляний стакан, гаряча вода, гідроксид натрію, 0,1М розчин нітрату срібра, 25 % розчин аміаку, глюкоза або розчин глюкози.

Поверхню скла (лист або ємність) ретельно вимивають. Для цього скло промивають у розчині гідроксиду натрію протягом декількох хвилин при нагріванні до кипіння. Потім гідроксид натрію зливають і поверхню декілька разів промивають дистильованою водою.

Для приготування розчину використовують наступну методику. До 150 мл 0,1 М розчину AgNO_3 , при перемішуванні на магнітній мішалці, додають 9 мл 25 % NH_4OH . Утворюється осад, який згодом розчиняється. До отриманого розчину додають 2,4 г NaOH . Оксид срібла розчиняється в аміачній воді з утворенням комплексної сполуки (аміакату) – гідроксиду діамінсрібла (I):



Після повного розчинення компонентів до розчину додають 1 г глюкози або еквівалентну кількість розчину глюкози. Ємність ретельно струшують, при цьому суміш темніє за рахунок виділення металічного срібла, яке поступово осідає на стінках, формуючи дзеркальну поверхню за реакцією:



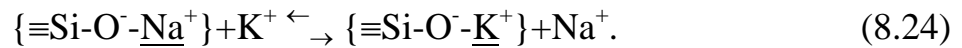
Для прискорення появи дзеркального нальоту на стінках скляної ємності її нагрівають на водяній бані при перемішуванні.

8.2.6. Методи зміцнення скла. Іонообмінне зміцнення

Зміцнення скла можна проводити різними шляхами. Так, загартування можна здійснити охолоджуючи скло в псевдозрідженому (киплячому) шарі, в розплавах солей або металів. Підвищення якості поверхні досягають травленням скла у розплавах солей, лужносилікатних розчинах, іонним поліруванням тощо.

Суть методу іонообмінного зміцнення зводиться до заміни в поверхневому шарі скла лужного іону меншого радіуса на більший з зовнішнього джерела при температурі нижче T_g . У науковій літературі він відомий також під назвами низькотемпературного іонного обміну або хімічного гартування.

Встановлено, що при обробці однієї поверхні скла, яка містить іони натрію, в розплаві нітрату калію при температурі нижче T_g воно згинається увігнутістю в бік розплаву. Це вказує на утворення на поверхні, яка контактувала з розплавом KNO_3 , стискаючих напружень за рахунок протікання реакції:



За літературними даними, в результаті протікання цієї реакції в поверхневому шарі скла повинні утворитися напруження порядку 850 МПа. Поверхневі шари скла намагаються розширитись, однак цьому перешкоджають внутрішні шари матеріалу. У результаті в поверхневих шарах скла формуються стискаючі, а у внутрішніх шарах – напруження розтягу (рис 8.5). Зазвичай, іонообмінна обробка дозволяє створювати в поверхневому шарі стискаючі напруження, величина яких становить 45...690 МПа, а у спеціальних до 1 ГПа. Тому зміцнюючий ефект, який досягається іонообмінним способом, може бути дуже великим.

Для проведення роботи попередньо очищені і сухі зразки листового скла опускають у розплав нітрату калію, який знаходиться у контейнері з нержавіючої сталі. Зразки витримують у розплаві впродовж 2 годин при температурі 460 °С. Після витримки зразки стекл дістають чистими металевими щипцями і залишають при кімнатній температурі до повного охолодження.

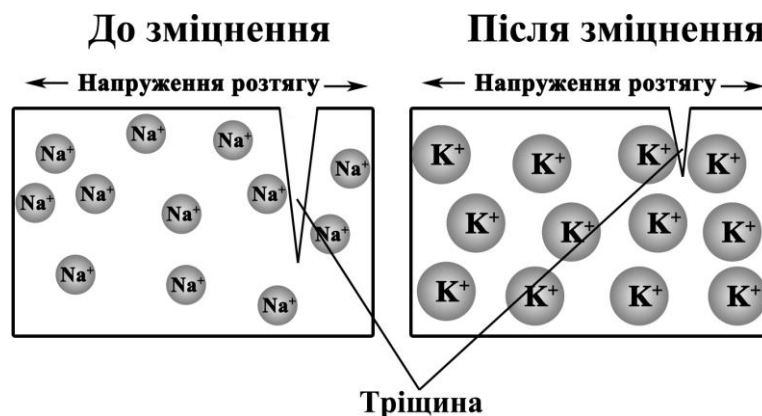


Рис. 8.5. Схема утворення стискаючих напружень при іонообмінному гартуванні скла

Після охолодження зразки ретельно відмивають від залишків нітрату калію дистильованою водою і протирають з подальшим висушуванням. Отримані зразки порівнюють з необробленими за межею міцності на згин по паралельним дослідом (мінімум 3) та заносять експериментальні дані до таблиці 8.28. Розраховують середні значення межі міцності на згин для

вихідного та зміцненого скла, на основі яких роблять висновок стосовно ефективності методу.

Таблиця 8.28. Межа міцності на згин для зразків вихідного та зміцненого скла

Вихідне скло		Зміцнене скло			
1	$\sigma_{\text{сер}} =$	Н/мм ²	1	$\sigma_{\text{сер}} =$	Н/мм ²
2			2		
3			3		
4			4		

8.2.7. Мікротвердість

Метод визначення мікротвердості призначений для оцінки твердості дуже малих об'ємів матеріалів. Його застосовують для виміру твердості дрібних деталей, тонких поверхневих шарів, покриттів і т. д. Можлива оцінка твердості окремих фаз або структурних складових композиційних матеріалів, а також різниці у твердості окремих ділянок цих складових.

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

Твердість визначається за величиною відбитка, що наноситься індентором (Рис. 8.6). У якості індентора використовується алмазна чотиригранна піраміда з кутом при вершині 136°. Ця піраміда плавно вдавлюється в зразок при навантаженнях 0,05...0,5Н.

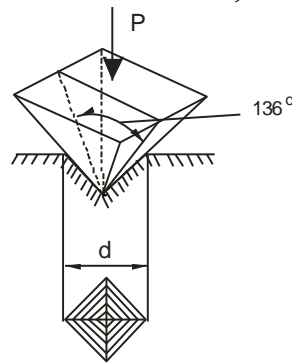


Рис. 8.6 – Нанесення відбитку

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

$$H = \frac{F}{S} \quad (8.25)$$

З геометрії відбитка:

$$S = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} = \frac{d^2}{1,854} \quad (8.26)$$

Розрахункова формула набуває наступний вигляд:

$$H = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (8.27)$$

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

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

2. Прилади, устаткування, дослідний зразок.

Для визначення мікротвердості використовують прилад марки ПМТ-3 (рис. 8.7). На чавунній підставі закріплена колона 3 з різьбленням, а на ній – кронштейн із мікроскопом і навантажувальним пристроєм. Для установки кронштейна на необхідній висоті служать гайка 4 і стопорний гвинт. Мікроскоп складається з тубуса 8, окуляру мікрометра 7, змінного об'єктива 10 і освітлювального пристрою 9. Для грубого наведення на різкість мікроскоп можна переміщати по висоті щодо кронштейна гвинтом 6, пов'язаним з рейковим пристроєм. Перш ніж обертати гвинт 6, необхідно послабити гвинт, розташований на правій частині кронштейна. Для тонкого наведення на різкість мікроскоп переміщують у вертикальному напрямку обертанням мікрометричного гвинта 5. До нижньої частини тубуса мікроскопа прикріплений механізм навантаження 14.

Тягарці у вигляді дисків із прорізами надягають на стрижень 17, у нижньому кінці якого кріпиться оправка з алмазним індентором 16. Стрижень підвішений до кронштейна на двох плоских пружинах 20 і 21. При повороті рукоятки 18 на себе стрижень 17 звільняється та переміщається під дією вантажів долілиць, вдавлюючи індентор у поверхню зразка.

На підставці приладу встановлений предметний столик 11, що може переміщатися у двох взаємно перпендикулярних напрямках за допомогою мікрометричних гвинтів 12 і 13. Крім того, столик можна повертати рукояткою 2 навколо своєї осі на 180° . Для нанесення відбитка дослідний зразок встановлюють під мікроскопом і вибирають на ньому місце, у якому необхідно виміряти мікротвердість. Потім переміщують зразок так, щоб обране місце виявилось під вістрям алмазної піраміди (поворотом предметного столика на 180° до упору). Після вдавлення індентора та зняття навантаження зі зразка останній знову переводять під мікроскоп і вимірюють довжину діагоналі відбитка.

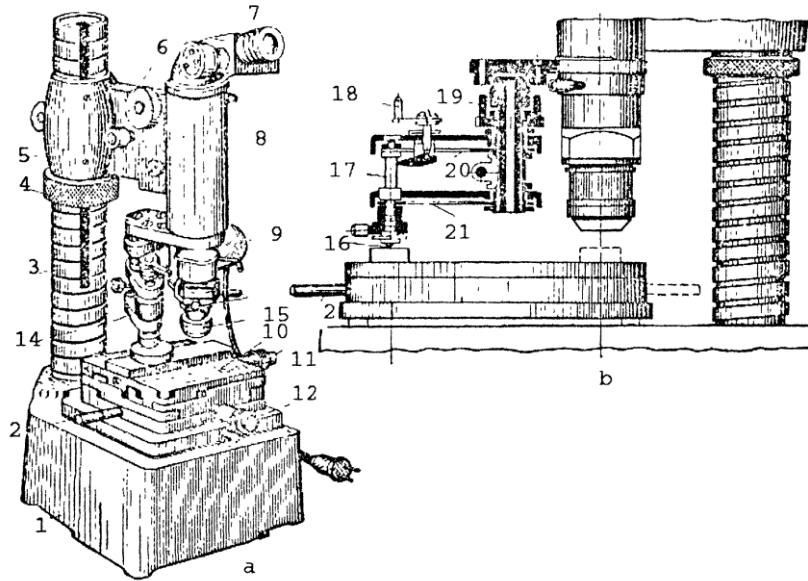


Рис. 8.7 – Будова та зовнішній вигляд приладу ПМТ-3

Пристрій, який центрує і дозволяє переміщати об'єкти в горизонтальній площині, приводиться в дію гвинтами 15.

При вимірі мікротвердості відстань між центрами сусідніх відбитків повинна бути не менш двох довжин діагоналі більшого відбитка. Такою ж повинне бути відстань від центра відбитка до краю зразка, довжина діагоналі відбитка – не більше полуторної товщини зразка.

Експериментальна частина

Зразок встановлюється на підставу (плоску пластину) через підкладину з пластиліну, що забезпечує, за допомогою спеціального преса, паралельність поверхні шліфа та площини стола приладу ПМТ-3, що перебуває в положенні виміру мікротвердості (повернути до упору за годинниковою стрілкою). За допомогою гвинтів 5 і 6 здійснюється наведення на різкість. А переміщенням стола мікрометричними гвинтами 12 і 13 вибирається місце нанесення відбитка мікротвердості тої або іншої структурної складової.

Потім стіл переводиться в положення нанесення відбитка плавним його поворотом проти годинникової стрілки до упору за допомогою рукоятки 2. На механізм навантаження приладу ПМТ-3 встановлюється вантаж, що відповідає необхідній величині навантаження. Поворотом рукоятки 18 механізму навантаження проти годинникової стрілки до упору, наступною витримкою відбитка під навантаженням (15 с.) і поверненням рукоятки 18 у вихідне положення здійснюється цикл нанесення відбитка мікротвердості. Поворотом стола в положення виміру відбитка мікротвердості (за годинниковою стрілкою до упору) поміщаємо

відбиток у поле мікроскопа (при необхідності коректуємо наведення на різкість). Сполучаючи перехрестя мікроскопу послідовно із правим і лівим кутом відбитка, зчитуємо відповідні показники зі шкали (мкм) (Рис. 8.8), які заносяться в таблицю 8.29.

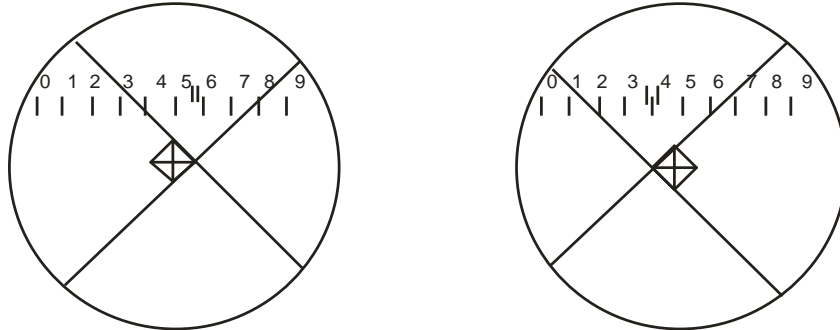


Рис. 8.8 – Вимір діагоналі відбитку

Таблиця 8.29. Результати вимірювань.

№	Маса навантаження на індентор, г	Діагональ відбитка в одиницях лімба мікроскопа	Сила, що діє на індентор F, Н	Діагональ відбитка d, мкм	Діагональ відбитка d, м	Мікротвердість $H = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2}$, МПа
1						

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

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

До глав 1-3

1. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла / Дж. Шелби. – М. : Мир, 2006. – 288 с.
2. Павлушкин Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н. М. Павлушкин. – М. : Стройиздат, 1983. – 432 с.
3. Шaeффер Н. А. Технология стекла / Н. А. Шaeффер, К. Х. Хойзнер. – Кишeнев : Изд-во "СТІ-Print", 1998. – 280 с.
4. Ящишин Й. М. Технологія скла: "Фізика і хімія скла". Ч.1. / Й. М. Ящишин. – Львів : Вид-во НТУ "Львівська політехніка", 2001. – 188 с.
5. Ящишин Й. М. Технологія скла: "Технологія скляної маси". Ч.2. / Й. М. Ящишин. – Львів : Вид-во "Бескид Біт", 2004. – 250 с.
6. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц. – М. : Мир, 1986. – 558 с.
7. Анфилогов В. Н. Силикатные расплавы / В. Н. Анфилогов, В. Н. Быков, А. А. Осипов. – М. : Наука, 2005. – 357 с.
8. Неорганическое материаловедение. Т.1. Основы науки о материалах / под ред. В. В. Скорохода и Г. Г. Гнесина. – Киев : Наукова думка, 2008. – 1152 с.
9. Аппен А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Ленинград : Изд-во "Химия", 1970. – 350 с.
10. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г. Роусон. – М. : "Мир", 1970. – 312 с.
11. Pye D. L. Properties of glass-forming melts / D. L. Pye, A. Montenero, I. Joseph. – Boca Raton : Taylor & Francis Group, 2005. – 485 p.
12. Uusitalo O. Float glass innovation in the flat glass industry / O. Uusitalo. – New York : Springer, 2014. – 115 p.

До глав 4-6

1. Сардак Є. М. Теплові процеси і агрегати в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів / Є. М. Сардак, О. В. Голeус, О. В. Зайчук. – Дніпропетровськ : Вид-во «Свідлер А.А.», 2015. – 248 с.
2. Племянников М. М. Хімія та теплофізика скла: навч. посіб. / М. М. Племянников, А. А. Крупа. – Київ : НТУУ "КПІ", 2000. – 559 с.

3. Ралко А. В. Теплотехника, тепловые процессы и агрегаты в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. / А. В. Ралко, А. А. Крупа, Н. Н. Племянников. – Киев : УМК ВО, 1993. – 400 с.
4. Ралко А. В. Тепловые процессы в технологии силикатов : учебник / А. В. Ралко, А. А. Крупа, Н. Н. Племянников. – Киев : Вища школа, 1986. – 232 с.
5. Левченко П. П. Расчеты печей и сушил силикатной промышленности: учеб. пособие для ВУЗов. / П. П. Левченко. – М. : ООО ИД "Альянс". – 2007. – 366 с.
6. Волгина Ю. М. Теплотехническое оборудование стекольных заводов / Ю. М. Волгина. – М. : Стройиздат, 1982. – 276 с.

До главы 7

1. Федотова В. А. Производство сортовой посуды / В. А. Федотова, Ю. А. Гуляян. – М. : Легкая промышленность, 1983. – 184 с.
2. Полляк В. В. Технология строительного и технического стекла и шлакоситаллов / В. В. Полляк, П. Д. Саркисов, В. Ф. Солинов, М. А. Царицин. – М. : Стройиздат, 1983. – 432 с.
3. Aegerter M. A. Sol-gel technologies for glass producers and users / M. A. Aegerter, M. Mennig. – New York : Springer Science & Business Media, 2013. – 465 p.
4. Krause D. Low thermal expansion glass ceramics / D. Krause, H. Bach. – New York : Springer Science & Business Media, 2005. – 260 p.
5. Bourhis E. L. Glass. Mechanics and technology / E. L. Bourhis. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2008. – 391 p.
6. Jones J. Bio-glasses: an introduction / J. Jones, A. Clare. – West Sussex : John Wiley and Sons, 2012. – 258 p.
7. Hartmann P. Optical glass / P. Hartmann. – Bellingham : SPIE Press, 2014. – 182 p.
8. Garner S. M. Flexible glass. Enabling thin, lightweight and flexible electronics / S. M. Garner. – Hoboken : Scrivener Publishing LLC, 2017. – 365 p.

Предметний показчик

- А**
адитивність, 15
алюмоборна аномалія, 97
алюмокисневий тетраедр, 94
аморфний стан, 13, 128
- Б**
бакор, 147, 158
борна аномалія, 89
борксольні цикли, 88, 92
бурління, 123, 138, 154, 193
- В**
вапняк, 119
відновник, 120
вологість шихти, 191
в'язкість, 13, 15, 31, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 43, 48, 51, 60, 75, 76, 77, 79, 82, 83, 84, 85, 88, 89, 90, 96, 97, 98, 104, 108, 109, 110, 117, 123, 128, 130, 133, 136, 137, 138, 172, 208, 209, 254, 265, 267, 280, 281, 285
- Г**
гідроксильні групи, 81, 82
Гольдшмідт, 21, 22
горшкові печі, 140
- Д**
деформація, 42, 43, 46, 245
динас, 148
дифузія, 29, 51, 77, 128, 138
доломіт, 119
- Е**
евтектика, 126
електронегативність, 23
електропідігрівання, 175, 176, 178, 190, 193, 241
електропровідність скла, 61
елемент Ньютона, 42
енергія активації, 28, 29, 35, 78
ентальпія, 189, 190, 191
ефектом придушення, 84
- З**
забарвлення скла, 112, 114, 240
Захаріасен, 16
- І**
інтервал робочої в'язкості, 37
- К**
кварцове скло, 17, 18, 19, 72, 75, 82
кварцові піски, 117
координаційне число, 21, 24
кремнезем, 50, 94, 116, 117
кремнекисневі тетраедри, 16
кристалізаційна здатність, 49, 50, 51, 55, 85, 96, 97, 100, 101, 282
кристалізація скломаси, 48
критерій Роусона, 25
- Л**
Лебедев, 15
ліквіація, 57
- М**
Менделєєв, 14
мікротвердість, 86, 98, 290, 293
містковий атом, 74
модель Бюргера, 45
модель Максвелла, 42, 44, 46
модифікатори, 19, 76, 95, 238

Н

насадки регенераторів, 168
неоднорідність, 20, 137

О

окиснення, 105, 107, 108, 111, 170
оксиди модифікатори, 19, 20, 23,
24
освітлення скломаси, 125, 129,
156, 176

П

паливо, 10, 140, 157, 173
пальник, 166, 168, 173, 233
пальники, 155
переохолоджена застигла рідина,
13
підігрів повітря, 165
плавні, 80, 105, 127
поверхневий натяг, 46
поліаніонний ефект, 110
полілузний ефект, 78, 84
природний газ, 173
проміжний оксид, 20
п'ята склепіння, 153

Р

регенератор, 145, 165, 166, 167,
168, 169, 200
рекуператори, 165
розплав, 13, 27, 30, 32, 37, 41, 44,
57, 82, 84, 88, 118, 124, 127, 129,
130, 132, 133, 218, 225, 226, 229,
231, 281, 289

С

самовільна кристалізація, 48

самодифузія, 34, 76, 78
силікатоутворення, 127
склепіння, 147, 148, 152, 153, 155,
157, 174, 180, 181, 192, 282
скловаріння, 10, 40, 50, 81, 82, 83,
84, 108, 109, 120, 122, 123, 165,
171, 175, 176, 186, 199, 261
скловидний стан, 13, 14, 22, 26, 37,
80, 81, 82, 102, 106, 107, 109, 111
склоподібний стан, 14, 15, 21, 35,
88, 89, 98, 101
структурно-механічні властивості,
41
ступінь іонності, 72
ступінь чорноти, 182, 183, 185,
194, 195

Т

Тамман, 15
тверді тіла, 13
температура ліквідусу, 25, 51, 55
тепловий ефект, 190
теплоємність, 191, 192

Ф

фосфатні стекла, 105
фотохромні стекла, 109

Х

халькогенідні стекла, 107
хімічне модифікування, 79
хімічне освітлення, 133

Ш

шамот, 168
шибер, 167, 203
шихта, 122, 123, 125, 129, 137, 138

Відомості про авторів

Плем'янніков Микола Миколайович – кандидат технічних наук, доцент, професор кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
тел. роб.: (044)204-97-78, тел. моб.: (067)812-86-26

Яценко Артем Павлович – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
тел. роб.: (044)204-97-78 , тел. моб.: (097)534-64-10

Пилипенко Ігор Володимирович – кандидат хімічних наук, асистент кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
тел. роб.: (044)204-97-78 , тел. моб.: (096)269-78-07

Корнілович Борис Юрійович – член-кореспондент Національної академії наук України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
тел. роб.: (044)204-98-81, тел. моб.: (050)840-79-70