

**Химическая технология стекла и**  
**СИТАЛЛОВ**

**Часть I**

# ТЕОРИЯ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

## Определение стекла

**Стекло** – твердое аморфное вещество, получаемое путем переохлаждения расплава независимо от химического состава и температурной области затвердевания и приобретающее в результате постепенного повышения вязкости механические свойства твердых тел.

Переход расплава в стеклообразное состояние обратим и происходит без появления новой фазы.

## Общие свойства стекол

- 1) Избыточный запас внутренней энергии (метастабильное состояние)
- 2) Изотропность свойств
- 3) Способность к постепенному и обратимому твердению
- 4) Наличие переходного температурного интервала

# **Классификация стекол по** **химическому составу**

- 1 Элементные или элементарные  
(одноатомные)**
- 2 Оксидные**
- 3 Галогенидные**
- 4 Халькогенидные**
- 5 Металлические**
- 6 Стекла на основе кислородных солей**
- 7 Смешанные стекла ( в т.ч. Оксинитридные)**

# Характеристика стекол

Элементные – S, Se, As, P. Стеклоуглерод

Оксидные –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$

силикатные

боратные

фосфатные

германатные

алюминатные

теллуриритные

Галогенидные

фторберилатные

Халькогенидные - As, S, Te, Se (+ P, Si, Sb, Bi, Sn, Pb, Zn, Cu и д.р.)



## Металлические

Fe – Ni – В

Co – Вi – Si

Ti – В – Nb

Fe – Ni – В – P

## Стекла на основе кислородных солей

$\text{KHSO}_4$

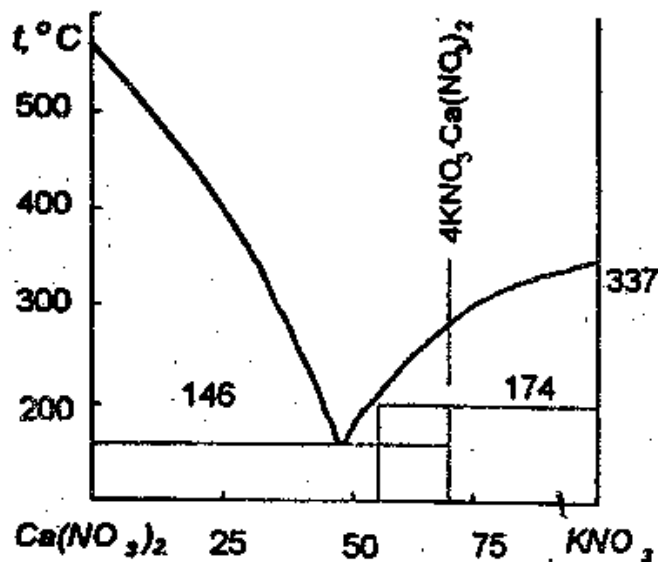
$\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{ZnSO}_4$

$\text{CuSO}_4 - \text{ZnSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$

Основной структурный комплекс –  $(\text{SO}_4)^{2-}$

Нитратные стекла

$\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$



## Оксинитридные

$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlN}$  (азотная среда)

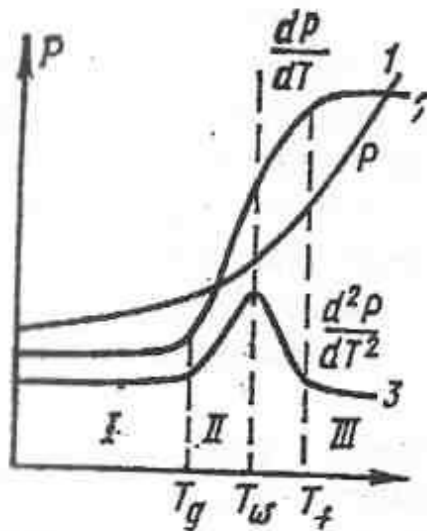
# Особенности стеклообразного состояния

Наличие переходного температурного интервала  
( $t_g$  и  $t_f$ )

Однофазность переходов

Три группы свойств

## Переходный интервал



1 группа – внутренняя энергия ( $E$ )

мольный объем ( $V$ )

энтальпия ( $H$ )

энтропия ( $S$ )

2 группа - термическое расширение ( $\alpha$ )

теплоемкость ( $c$ )

3 группа - теплопроводность ( $\lambda$ )

диэлектрические потери ( $\text{tg}\delta$ )

$\eta_g$  – вязкость  $10^{12.3}$  Па·с

$\eta_f$  – вязкость  $10^8$  Па·с

Название стекол:

$R_2O - RO - R_mO_n - SiO_2 (B_2O_3)$

Сокращенное название

Na – Ca- Si стекло

## Кинетика стеклования



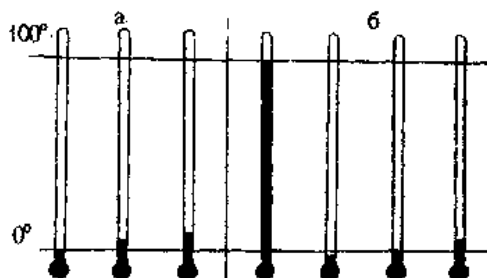
### Понятие о релаксации

$$\tau_r = \eta / K_p$$

(Na – Ca- Si стекло –  $K_p = 10^{11}$ )

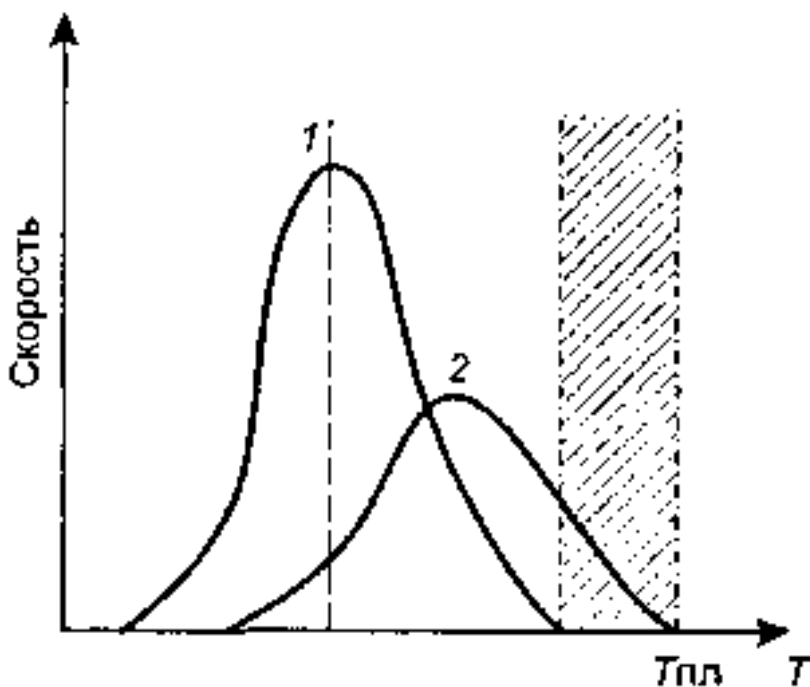
### Термическое последствие

- «вековое» повышение точки нуля
- «депрессия» точки нуля



# Стадии кристаллизации стекольного расплава при охлаждении

- 1) Образование зародышей новой фазы (СОЦ)
- 2) Рост кристаллов на образовавшихся зародышах (СРК)





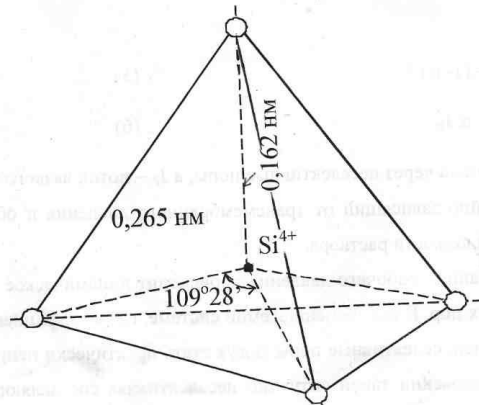
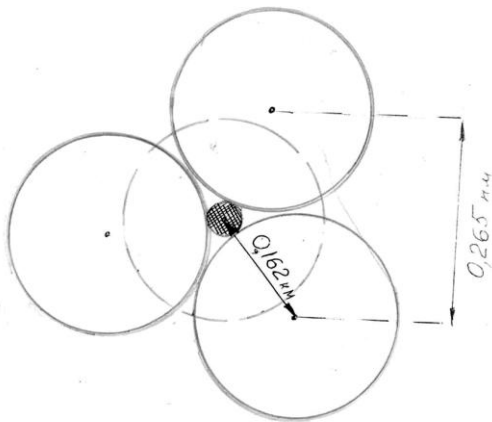
# Строение стекол

Дальний порядок

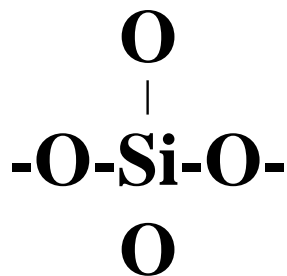
Ближний порядок

Основной элемент структуры силикатных стекол – группа [SiO<sub>4</sub>]

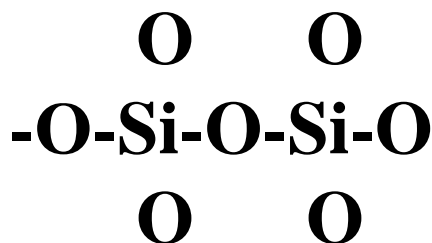
## Строение тетраэдра



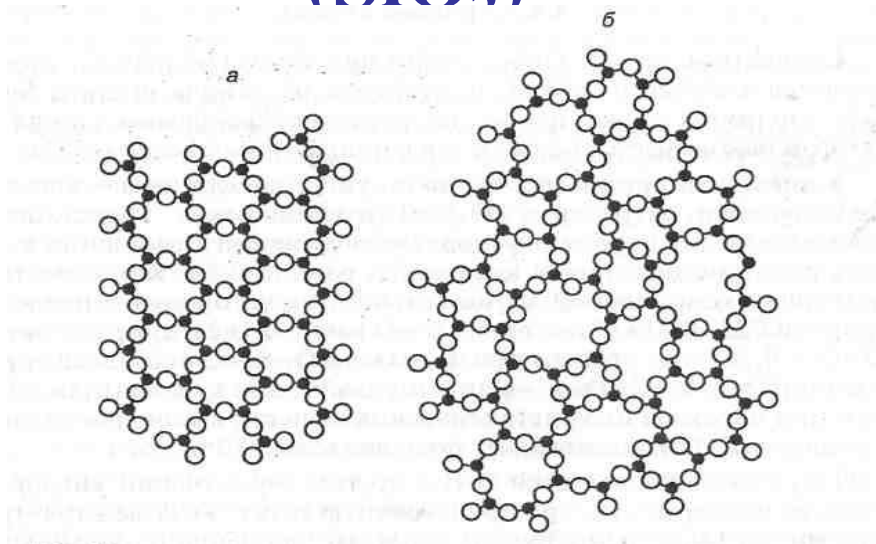
## Химическое изображение [SiO<sub>4</sub>]



## Соединение тетраэдров друг с другом



# Строение кварцевого стекла ( $\text{SiO}_2$ )

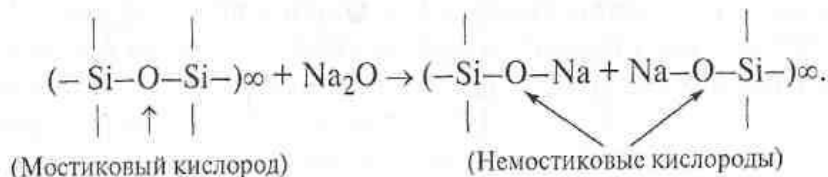
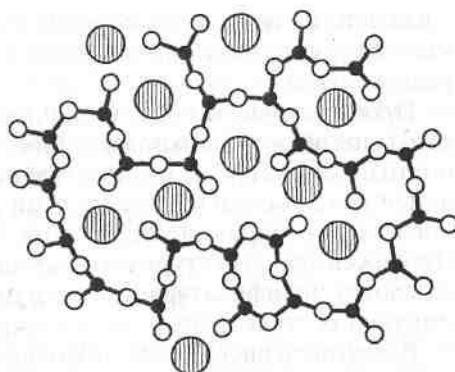


**Понятие о беспорядочной непрерывной структурной сетке стекла**

**Угол между тетраэдрами**

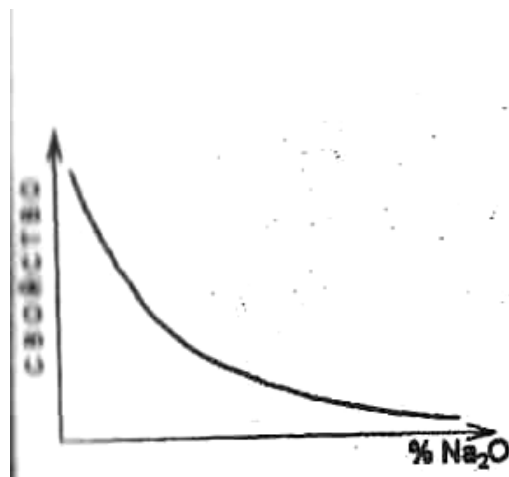


## Строение стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$



**Прочность связи Si-O и MeO  
Координационное число Me  
Стеклообразователи  
Модификаторы**

## **Влияние $Me_2O$ на свойства стекол**



**Степень связанности структуры**

$$f = [Si] / [O]$$

*Изменяется от 0,5 до 0,25 (без учета групп OH)*

$$f = [O] / [Si]$$

*Изменяется от 4 до 2*

# Взаимосвязь степени связанности структуры и типа структурных групп

Молекулярная формула соединения	$f_{Si}$	Тип кремнекислородного радикала	Схематическое изображение структурной единицы	Тип структуры	Кристаллические силикаты
$SiO_2$	0,5	$[SiO_2]_n$ – непрерывный в трех измерениях		Трехмерная сетка	Каркасные
$Me_2O \cdot 2SiO_2$ $MeO \cdot 2SiO_2$	0,4	$[SiO_{2,5}]_n$ – непрерывный в двух измерениях		Двухмерная сетка	Слоистые
$Me_2O \cdot SiO_2$ $MeO \cdot SiO_2$	0,333	$[SiO_3]_n$ – непрерывный в одном измерении		Кольца, цепи	Цепочные, кольцевые
$2Me_2O \cdot SiO_2$ $2MeO \cdot SiO_2$	0,25	$[SiO_4]_1$ – дискретные тетраэдры		Отдельные тетраэдры	Островные

## Структурные параметры Стевалса

**X** – немостиковые кислороды

**Y** – мостиковые кислороды

**R** – число кислородов на один Si

$$X + Y = 4; X + 0,5Y = R$$

$$X = 2R - 4; Y = 8 - 2R$$

# Строение стекол системы $\text{MeO}_2 - \text{MeO} - \text{SiO}_2$

**Замена  $\text{Me}_2\text{O} \rightarrow \text{MeO}$  повышает степень связанности структуры**

**Роль катиона зависит от силы поля катиона**

$$a = z / (r_1 + r_2)^2$$

**Стеклообразователи:  $a = 2 - 1,5$**

**Модификаторы:  $\text{M}^+$  - от 0,19 до 0,123  
 $\text{M}^{2+}$  - от 0,27 до 0,51**

**Стекла с содержанием 40 мол.% и ниже  
– только в тройных системах:**



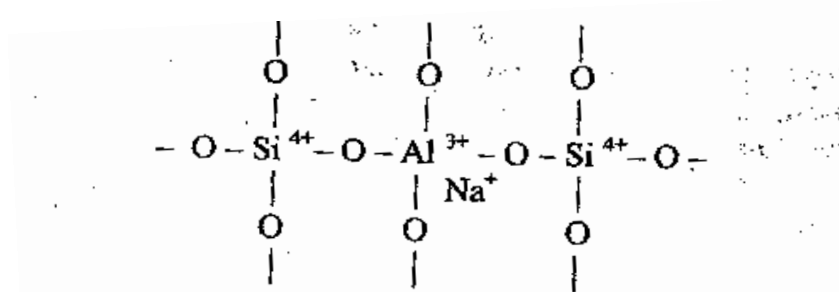
# Строение стекол системы $\text{Me}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Al в двух формах  $\text{Al}^{\text{IV}}$  и  $\text{Al}^{\text{VI}}$

Условия перехода  $\text{Al}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Al}^{\text{IV}}$ :

$$\frac{\text{Me}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} \geq 1$$

Схема встраивания групп  $[\text{AlO}_4]$  в силикатную сетку



Структурный комплекс  $[\text{AlO}_4]^{5-} \cdot \text{Na}^+$

## Двойная роль $\text{Al}^{\text{IV}}$ :

- 1) Повышает степень полимеризации кремнекислородных тетраэдров
- 2) Меняет роль щелочного катиона (не приводит к разрыву структурной сетки)

Al – типичный модификатор

## Влияние катионов на переход $\text{Al}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Al}^{\text{VI}}$

- 1) В присутствии крупных катионов Na, K, Ca, Sr, Ba группа  $[\text{AlO}_4]$  устойчива.
- 2) В присутствии мелких катионов Li, Mg, Fe перевод лишь частичный
- 3) В бесщелочных или малощелочных -  $\text{Al}^{\text{VI}}$

# Строение боратных стекол

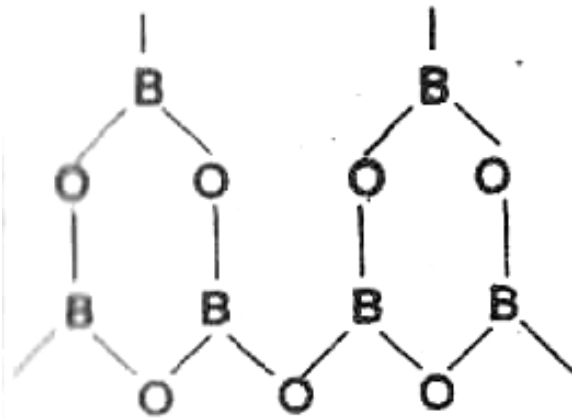
## Борное стекло

$B_2O_3$  – стеклообразователь

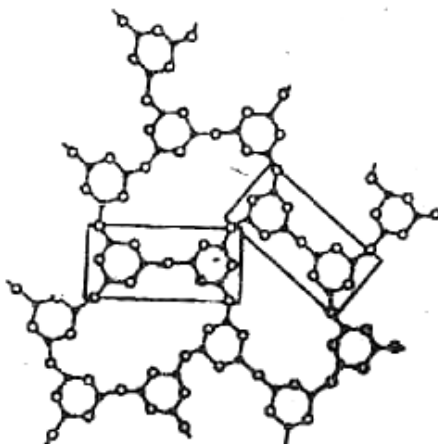
Основная структурная единица –  $[BO_3]^{3-}$

Не образует трехмерной разветвленной структурной сетки

Формирует молекулярные группировки – бороксольные кольца



Группы объединяются через общий кислород



Борное стекло – легкоплавкое, химически нестойкое

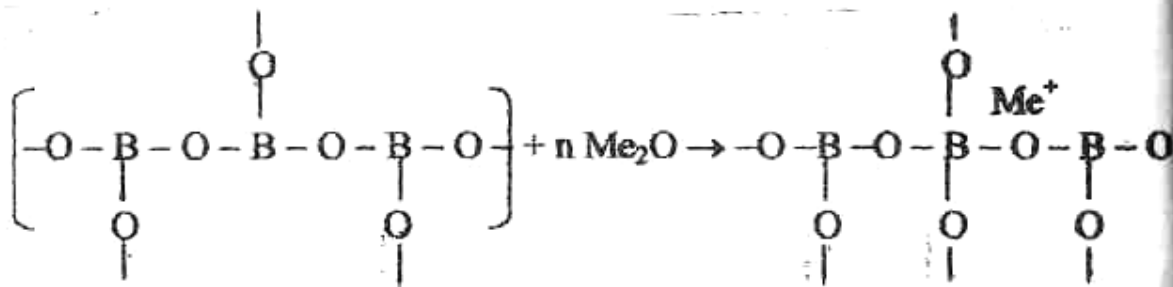
# Система $B_2O_3-Na_2O$

В присутствии  $Na_2O$  происходит  $B^{III} \rightarrow B^{IV}$

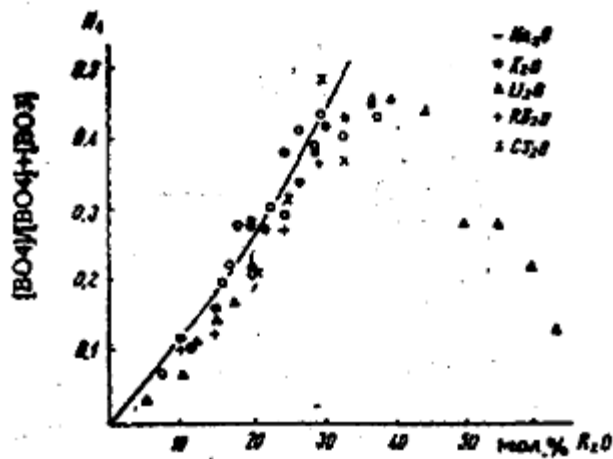
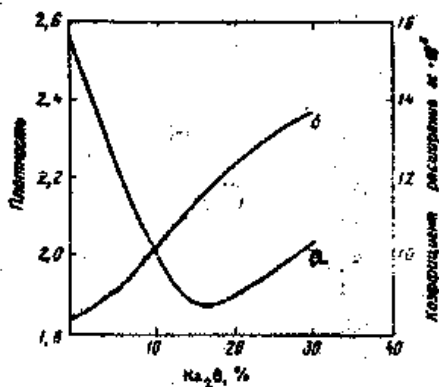
Структурная группа –  $[BO_4]^{5-}Na^+$

Слоистая структура преобразуется в пространственную

Схема встраивания  $B^{IV}$

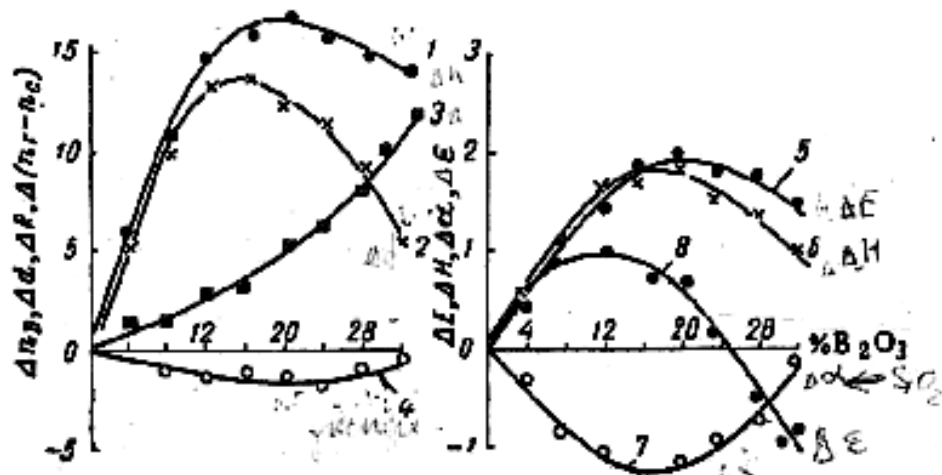
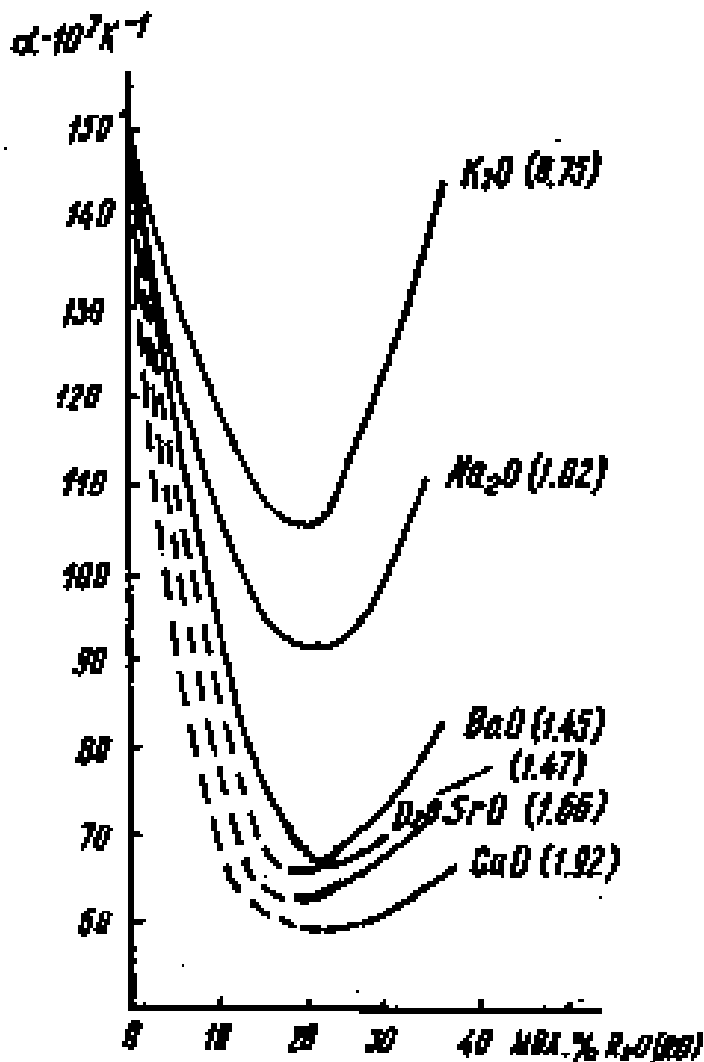


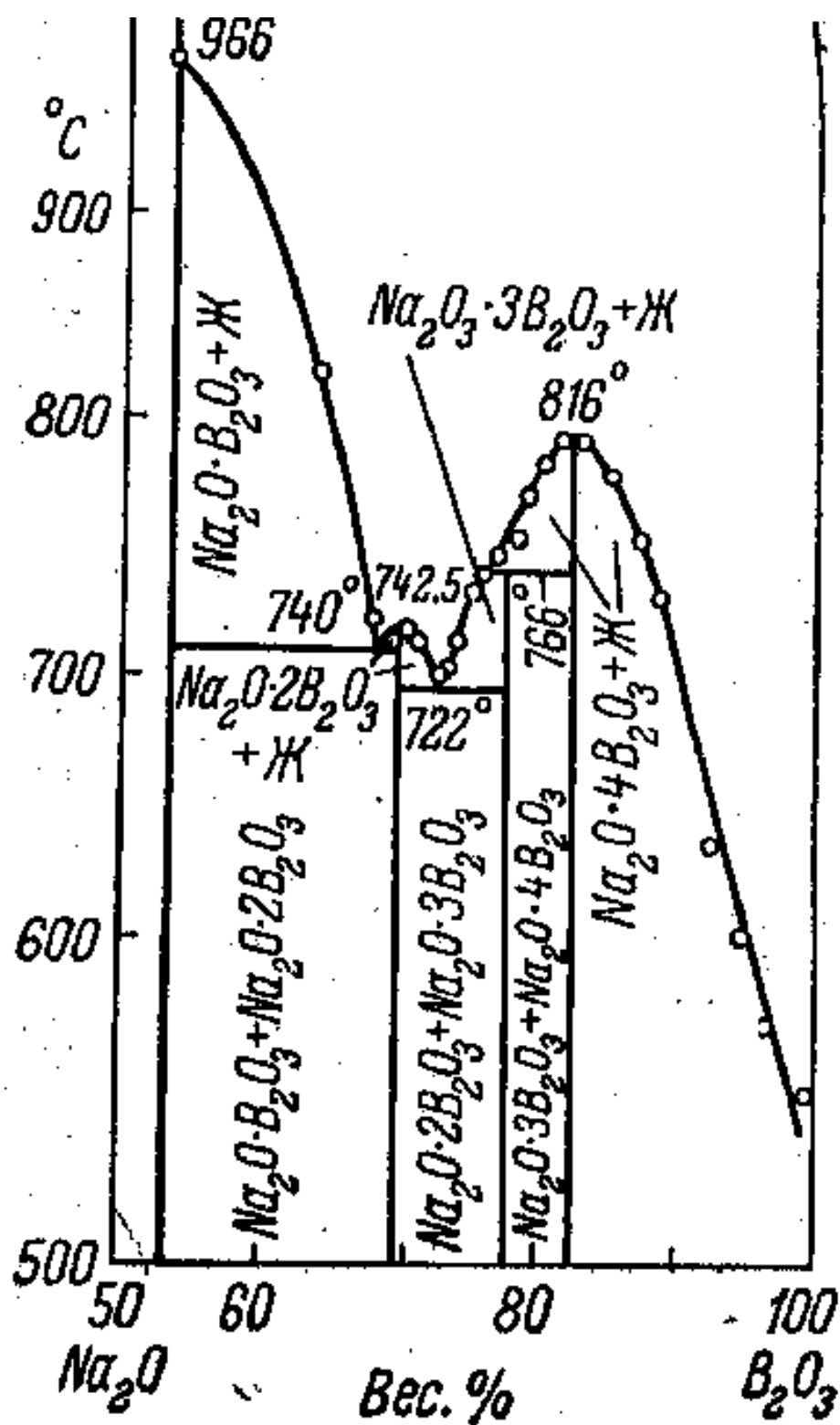
Степень связанности структуры в присутствии  $Na^+$  растет, но до 25 мол. %.



Далее образуются немостиковые кислороды







# Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Условия перехода  $\text{A}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Al}^{\text{IV}}$  и  $\text{B}^{\text{III}} \rightarrow \text{B}^{\text{IV}}$

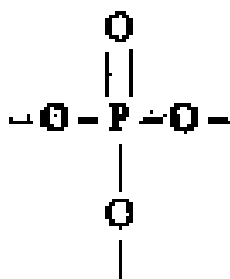
Последовательность переходов

Оценка структурного состояния

$$\Psi = (\text{Me}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{B}_2\text{O}_3$$

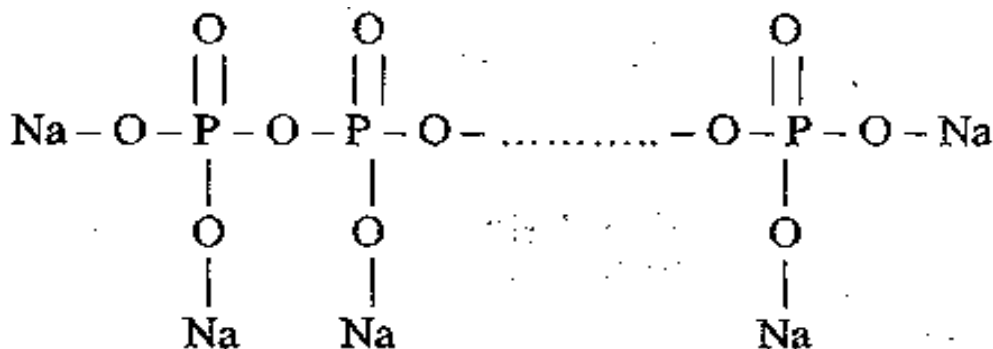
## Фосфатные стекла

Группа  $[\text{PO}_4]^{3-}$

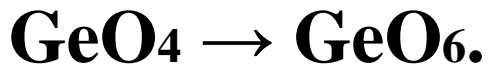


Пространственная структура состоит из колец,  
цепочек, лент из тетраэдров  $[\text{PO}_4]$

У метафосфатов – цепочечная структура



## Германатные стекла



В стеклообразном состоянии – только  $[\text{GeO}_4]$

В стеклах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  есть  $[\text{GeO}_4]$  и  $[\text{GeO}_6]$   
(до 15 %  $\text{Me}_2\text{O}$ )

## Фторбериллатные стекла

Группы  $[\text{BeF}_4]$  (фтор - не одновалентный)

Сложные стекла –  $\text{BeF}_4$ ,  $\text{AlF}_4$ ,  $\text{MgF}_4$  и т.п.

# Оценка стеклообразующей способности оксидов

## I Критерий Захариасена

1 К – О – К (К – катион с малым ионным радиусом)

2 к.ч. К – 3 или 4

3 соединение через вершины

4 не менее 3 – х общих вершин

$Me_2O$ ,  $MeO_2$ ,  $Me_2O_5$  с гк < 0,055 нм –  
стеклообразователи

Исключение:  $WO_3$  и  $MoO_3$

$Me_2O$ ,  $MeO$ ,  $MeO_3$  – модификаторы (нет  
количественной оценки)

## II Критерий Сана – по прочности связи К – О

1) 330 – 500 кДж/моль

2) 250 – 330 кДж/моль

3) < 250 кДж/моль

Исключение –  $ZrO_2$

Роль оксида в структуре стекла	Оксид	Прочность единичной связи катион-кислород, кДж/моль
Стеклообразователи	$B_2O_3$	497
	$SiO_2$	444
	$GeO_2$	452
	$P_2O_5$	465-369
	$As_2O_5$	364-263
Промежуточные	$Al_2O_3$	222-281
	$TiO_2$	309
	$ZnO$	300-142
	$ZrO_2$	256-338
	$PbO$	310-151
Модификаторы	$Li_2O$	151
	$Na_2O$	84
	$K_2O$	54
	$MgO$	155
	$CaO$	134
	$SrO$	134
	$BaO$	139

### III Критерий Роусона

$$K_R = E / T_{пл}$$

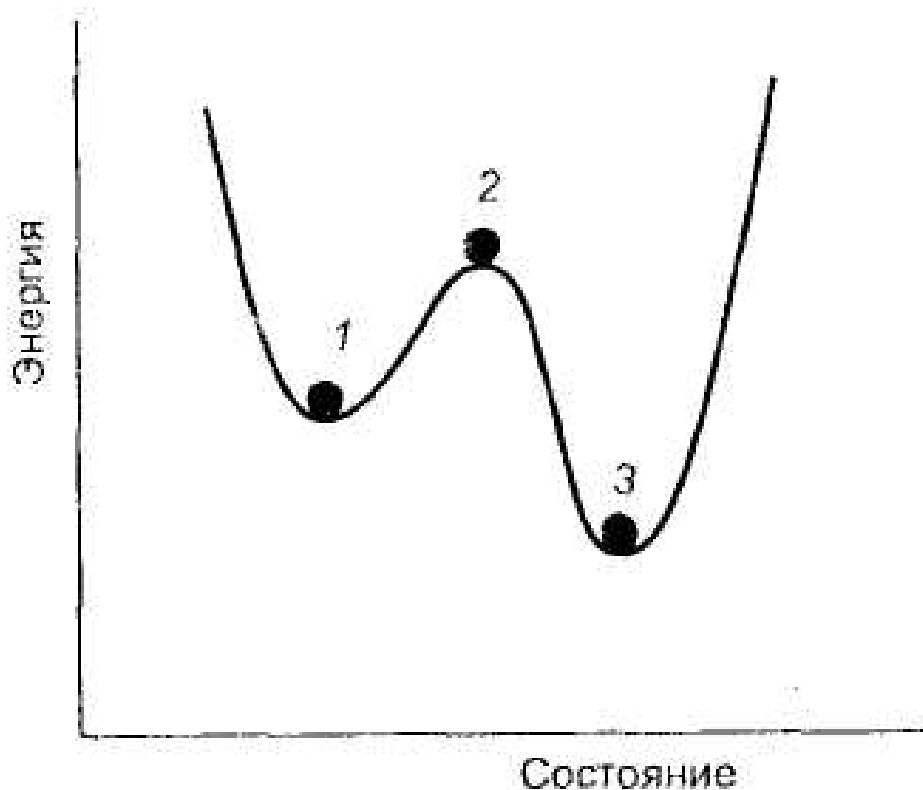
$K_R$  – для  $SiO_2 = 0,053$

для  $B_2O_3 = 0,162$

**Понятие об условных стеклообразователях**

# Фазовое разделение в стеклах

## Стабильное и метастабильное состояние системы



Соотношение свободной энергии системы в  
стабильном (3), нестабильном (2) и  
метастабильном (1) состоянии

# Схема фазового разделения





# **Кристаллизация**

**Механизм кристаллизации – две стадии:**

- 1. Образование центров кристаллизации (зародышей новой фазы)**
- 2. Рост кристаллов на образовавшихся зародышах**

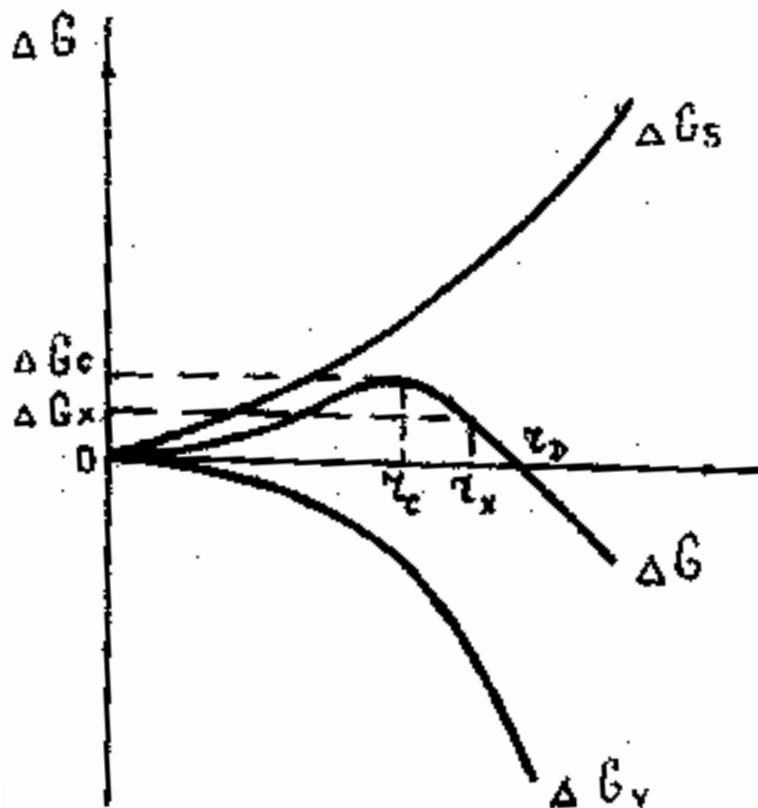
**Понятие о центрах кристаллизации**

# Гомогенное зародышеобразование

Понятие о гомогенном зародышеобразовании

Для сферических зародышей:

$$\Delta G = 4\pi r \cdot \Delta G_s - \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_v$$



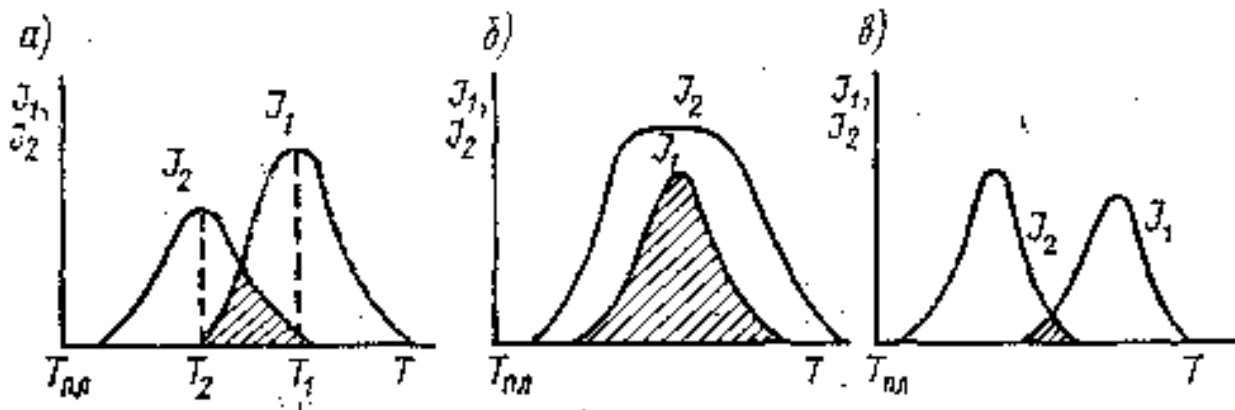
# Стабильность, нестабильность и метастабильность зародышей.

Критический радиус зародыша  $r_c$

Активационный или энергетический барьер нуклеации  $\Delta G_c$

Скорость зародышеобразования

$$R = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_c + \Delta G_a}{kT}\right)$$



**Гетерогенное  
зародышеобразование  
(дефекты, примесные центры,  
поверхности раздела фаз)**

**Причины снижения энергетического  
барьера**

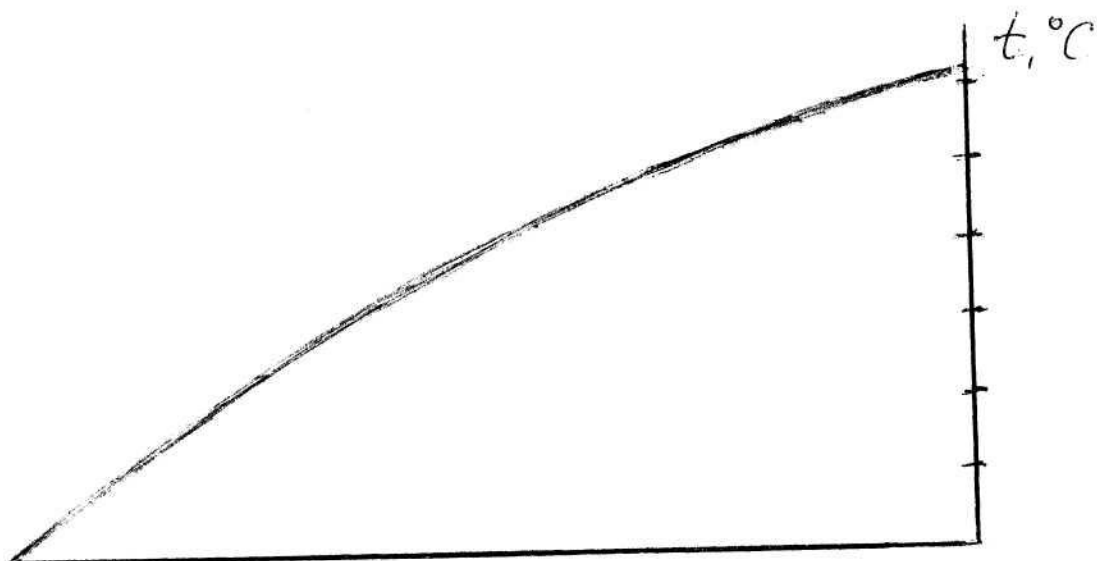
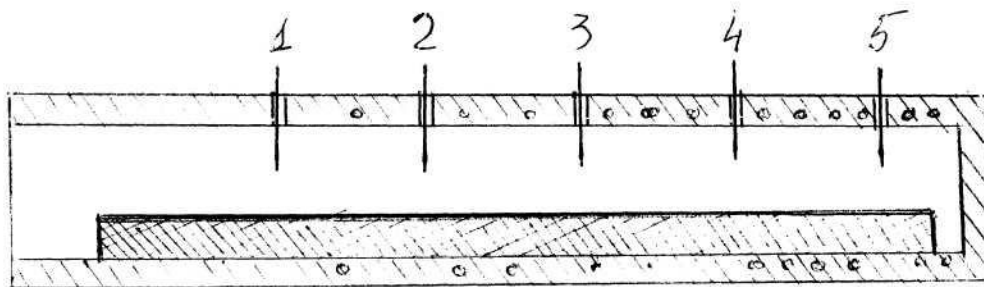
**Кристаллизация расплавов и стекол**

**Каменное литье, плавленые огнеупоры,  
стеклокристаллические материалы,  
глушеные глазури, эмали.**

**Параметры кристаллизации.**

# Изучение склонности к кристаллизации

## Схема градиентной печи

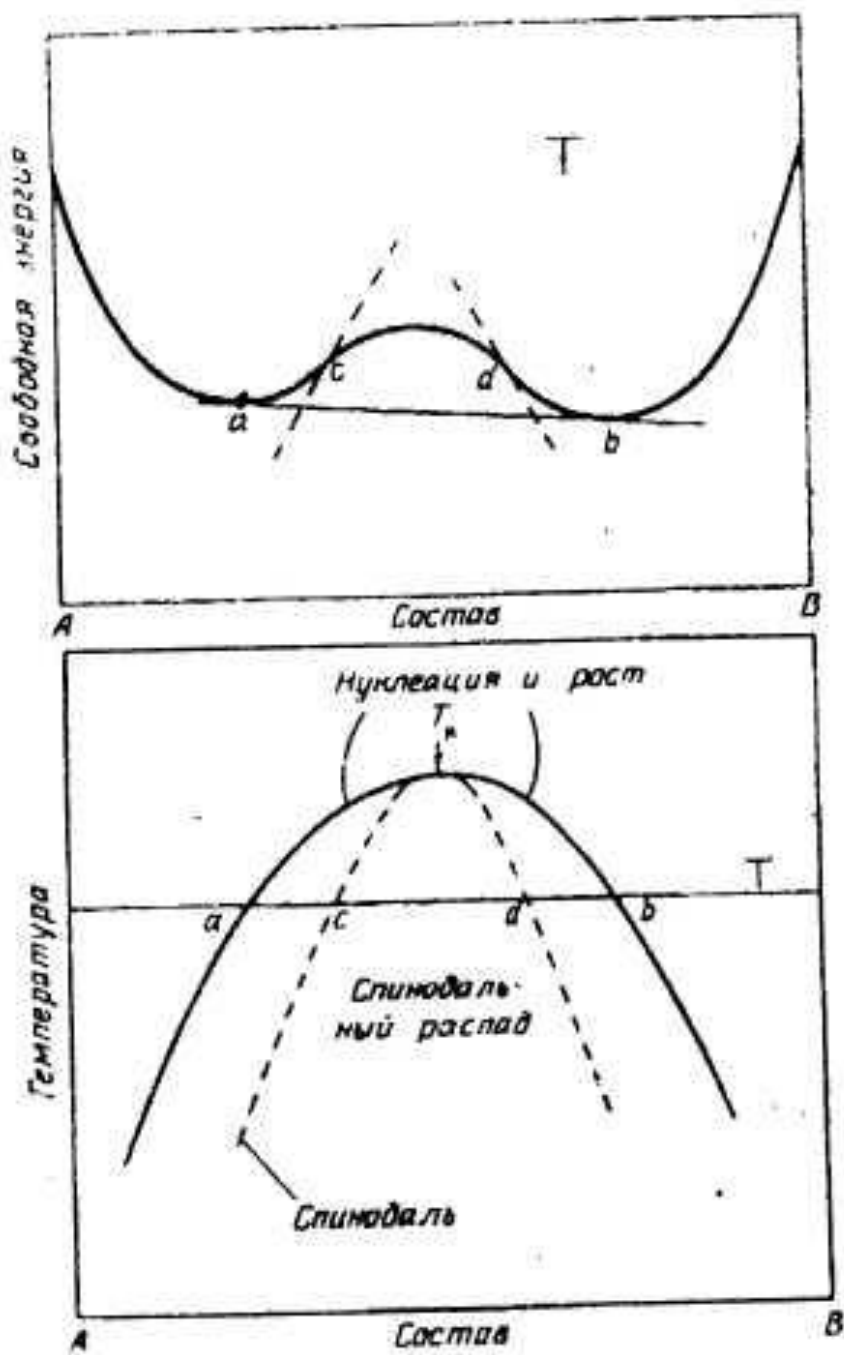


100 100 100 100 100

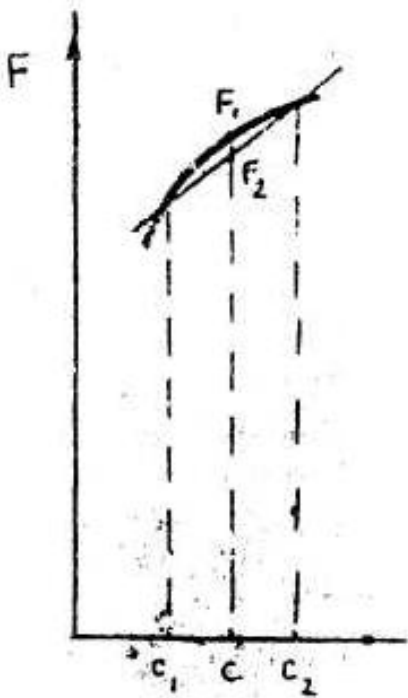
# Ликвация

## Стадии жидкостного распада

### Термодинамические основы ликвации



# Механизмы ликвации



Взаимопроникающая двухкаркасная структура на начальных стадиях спиновальной ликвации

Изменение свободной энергии при малых отклонениях от состава на участке  $cd$

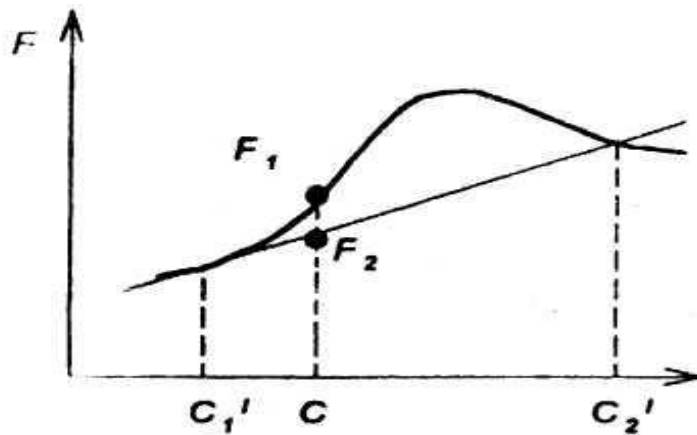


Схема образования стабильных зародышей новой фазы при бинодальном распаде

# Причины ликвации

- 1) Близость сил полей катионов
- 2) Несовместимость структурных групп (системы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ )

Закономерности изменения ликвации  
в системах  $\text{RO-SiO}_2$ ;  $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$

Влияние  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на процессы ликвации



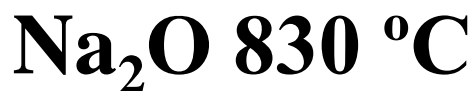
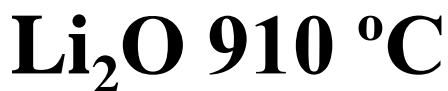
# Закономерности проявления ликвации и ее регулирование

Системы со стабильной  
(надликвидусной)ликвацией



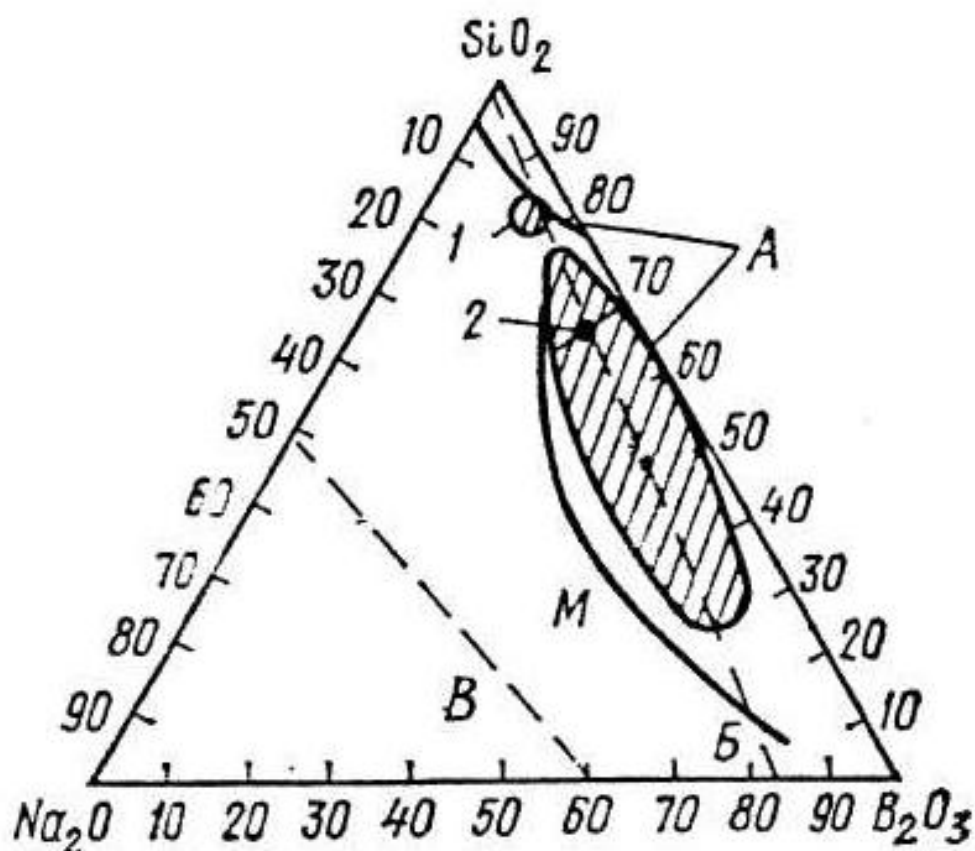
Оксид RO	Критическая точка ликвации	Протяжен- ность области ликвации	Температура ликвидуса в области ликвации
MgO	2190 С	40 мол.%	1703 С
CaO	2100 С	34 мол.%	1693 С
SrO	1920 С	25 мол.%	1693 С
<b>Подликвидусная:</b>			
BaO	1470 С	—	—

# Системы с метастабильной (подликвидусной)ликвацией



## Тройные системы

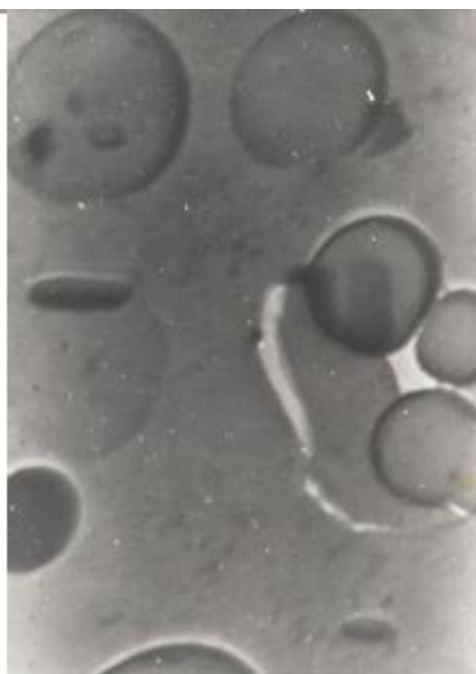
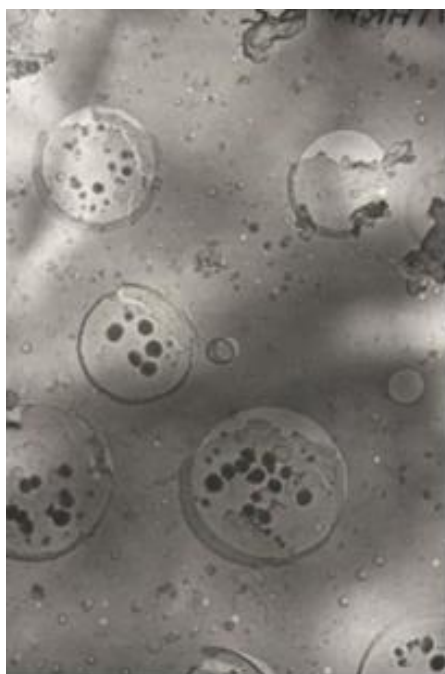
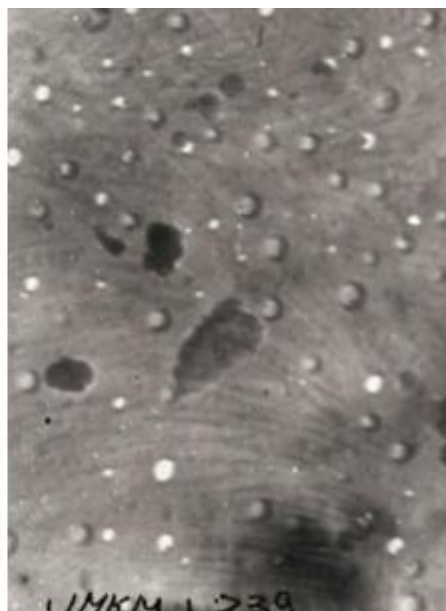
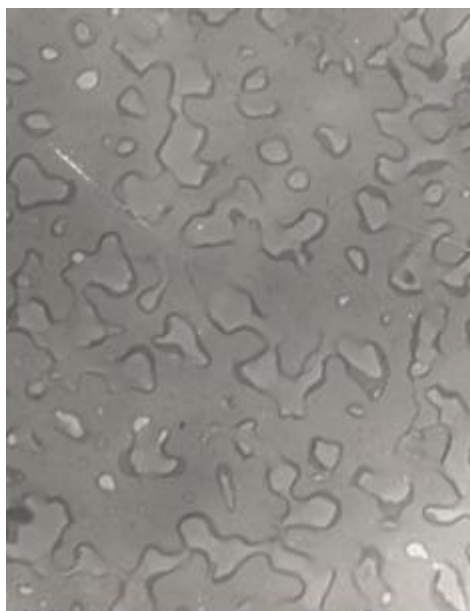




**Область стеклообразования и область ликвации в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$**

*A* — область ликвации; *B* — линия, по которой наиболее полно проявляется борная аномалия; *B* — граница стеклообразования; *M* — граница опалесцирующих стекол по О. С. Молчановой; *1* — стекло перекс; *2* — стекло викор

# Примеры ликвации



# Технологические свойства стекол

## Вязкость стекол и расплавов

Уравнение Ньютона:

$$F = \eta \cdot S \cdot dV/dx$$

$\eta$  – динамическая вязкость

$V = \eta/d$  – кинематическая вязкость

$1/V$  – текучесть

Интервал изменения вязкости

в области 20-1550°C       $\eta = 10^{18-19} - 10^1$  Па·с

При температуре ликвидуса    $\eta = 10^2$  Па·с

В области жидкого состояния

$$\eta = A \cdot \exp(E_\eta/RT)$$

(формула Френкеля-Андраде)

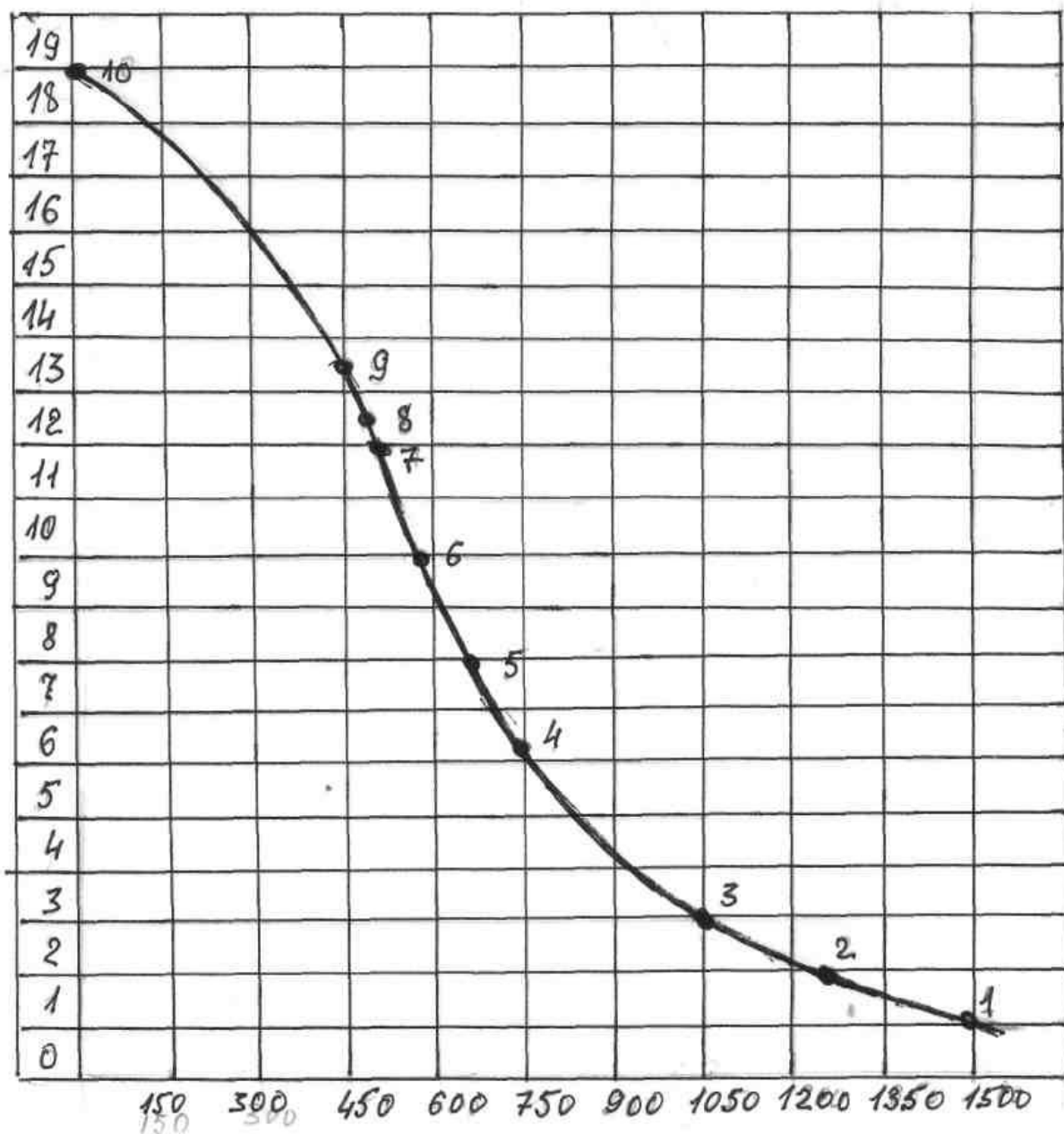
$$A = Nh/V; A = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$$

Для оксидных стекол  $E = 80 - 630$  кДж/моль

**Жидкости Ньютона**

**Структурированные (неньютоновские)  
жидкости**

# Температурный ход кривой вязкости стекол



# Характеристические точки вязкости

Обозначения	Значение вязкости	Соответствующие температуры
$t_{пл}$	$10^2$	условная температура плавления
$t_{форм}$	$10^3$	температура начала формования
$t_L$	$10^{6,6}$	температура Литтльтона
$t_f$	$10^8-4 \cdot 10^8$	температура перехода в жидкое состояние
$t_d$	$10^{10}-10^{11}$	температура дилатометрической деформации
$t_{в.о.}$	$10^{12}$	верхняя температура обжига
$t_g$	$10^{12,3}$	температура стеклования
$t_{н.о.}$	$10^{13,5}$	нижняя температура отжига

# **Интервалы вязкости и**

## **технологические процессы**

**$10^{-10}$ - $10^2$  – варка, осветление, гомогенизация**

**$10^2$ - $10^3$  – студка стекломассы**

**$10^3$ - $10^8$  – интервал формования изделий**

**$10^8$ - $10^{12,3}$  – интервал стеклования**

**$10^{12}$ - $10^{13,5}$  – интервал отжига**

**$>10^{13,5}$  – твердое (хрупкое) состояние**

**Вязкость в интервале формования:**

**Отливка и моллирование –  $10^2$ - $10^{5,5}$  Па·с**

**Выдувание –  $10^2$ - $10^7$  Па·с**

**Вытягивание – до  $10^8$  Па·с**

## **Температурный интервал вязкости**

$$\Delta\eta/\Delta t$$

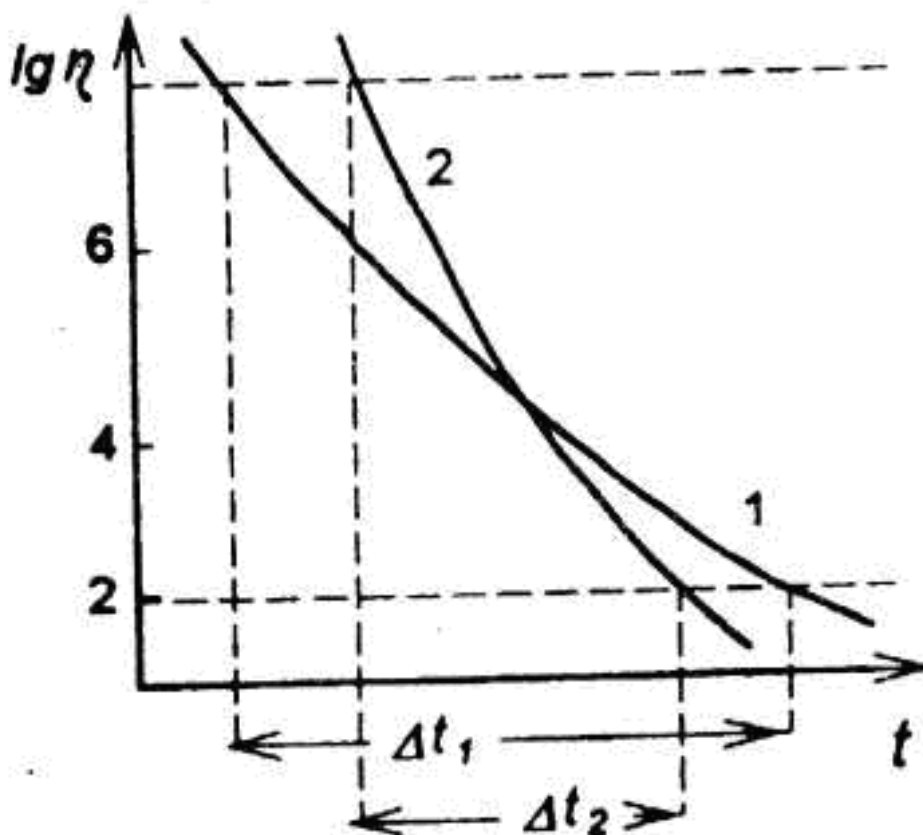
**Скорость изменения вязкости,  
температура**

**Мера длины стекла**



Понятие о «длинных» и «коротких» стеклах определяется скоростью изменения вязкости  $\Delta\eta/\Delta t$  ( $\eta$  – от  $10^2$  до  $10^8$  Па·с)

«Длинные» -  $\Delta t=250-500$ ,  
«Короткие» -  $\Delta t=100-150$



Температурные интервалы изменения формовочной вязкости для «длинного» ( $\Delta t_1$ ) и «короткого» ( $\Delta t_2$ ) стекол

# **Влияние состава на вязкость силикатных стекол:**

**$\text{Na}_2\text{O}$**

**$\text{RO}$  ( $\text{MgO} \downarrow \downarrow$ )**

**снижают**

**$\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$**

**$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  - увеличивают**

## **Расчет вязкости:**

**Системы  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_m\text{O}_n-\text{SiO}_2(\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2)$**

**Системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$**

**Системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$**

**Тяжелые кроны  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-$   
 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$**

**Доменные шлаки**

# Поверхностное натяжение

Действия молекулярных сил на частицы  
поверхностного слоя

$$\sigma = A/S, \text{ Дж/м}^2 \text{ или Н/м}$$

Диапазон: 0,05 (вода) - >11(алмаз) Дж/м<sup>2</sup>

Стекло: 0,2-0,5 Дж/м<sup>2</sup>

## Три группы оксидов:

1) Поверхностно неактивные (нет дискретных анионов, К-О – сильные связи внутри полиэдров и между ними)

$$\sigma = \sum \sigma_i \cdot \gamma_i$$

2) Поверхностно активные (сильные связи только внутри полиэдров – дискретные группы). Резко снижают  $\sigma$ .

3) Промежуточные – двойкая природа, прочность MeO – от 80 до 30 кДж/моль

# Влияние оксидов на величину поверхностного натяжения силикатных расплавов

Оксид	Усредненные числовые факторы $\sigma_i$ при 1300 С $10^{-3}$ Н/м	Пределы содержания оксидов, мол.%
<b>Поверхностно неактивные оксиды:</b>		
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>290</b>	<b>100–45</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>250</b>	<b>0–25</b>
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>350</b>	<b>0–15</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>580</b>	<b>0–20</b>
<b>MgO</b>	<b>52</b>	<b>0–25</b>
<b>CaO</b>	<b>510</b>	<b>0–25</b>
<b>SrO</b>	<b>490</b>	<b>0–30</b>
<b>BaO</b>	<b>470</b>	<b>0–40</b>
<b>ZnO</b>	<b>450</b>	<b>0–20</b>
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	<b>450</b>	<b>0–30</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>295</b>	<b>0–25</b>

<b>Оксиды промежуточного характера</b>	<b>Оксиды поверхностно активные</b>
$B_2O_3$	$Cr_2O_3 [CrO_4]$
$Bi_2O_3$	$MoO_3 [MoO_4]$
$PbO$	$WO_3 [WO_4]$
$K_2O$	$V_2O_5 [VO_4]$

### **Влияние $\sigma$ на технологические процессы**

- 1) растворение зерен  $SiO_2$
- 2) осветление
- 3) растворение шлиров и свилей
- 4) получение покрытий (эмали, глазури)
- 5) сужение ленты при вытягивании
- 6) округление острых граней при прессовании

### **Влияние состава**

**Li – Na – K**

→  $\sigma$  убывает

**Mg – Ca – Sr – Ba**

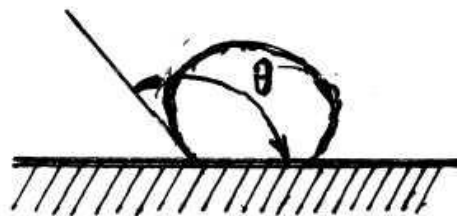
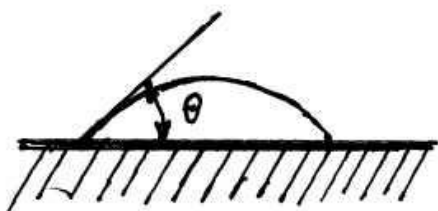
→  $\sigma$  убывает

$Na_2SO_4$ , хлориды,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$  – понижают  $\sigma$

$B_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ , F - понижают  $\sigma$

# Смачивающая способность

## Формы капель на поверхности



1 – смачивание

2 – несмачивание

## Краевой угол смачивания

1 угол ( $\theta$ ) приблизительно  $< 90^\circ$

2 угол ( $\theta$ ) приблизительно  $> 90^\circ$

# Плотность

Масса в единицах объема

$$d = M/V \text{ кг/м}^3$$

Стекла – от 2200 до 7500 кг/м<sup>3</sup>

2,2 до 7,5 г/см<sup>3</sup>

Для сравнения:

вода – 1,0 г/см<sup>3</sup>

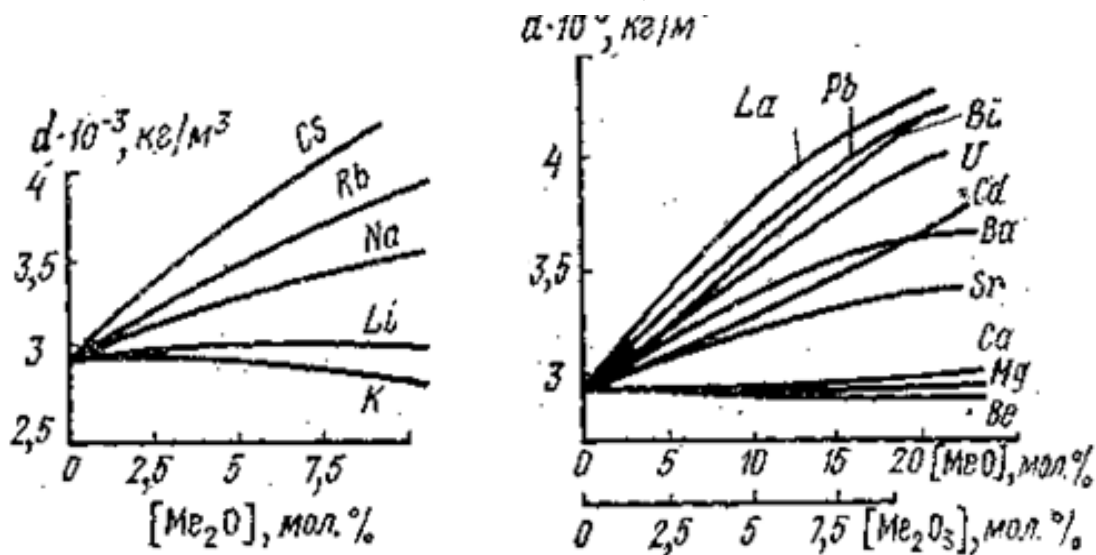
кремний – 2,3 г/см<sup>3</sup>

корунд – 4,0 г/см<sup>3</sup>

железо – 7,9 г/см<sup>3</sup>

Минимальная плотность – кварцевое стекло.

Повышают плотность модификаторы R<sub>2</sub>O и RO  
(пропорционально концентрации и атомной массе)



Плотность отоженных и закаленных стекол.

Методы измерения – гидростатический,  
пикнометрический.

# **Физико-химические свойства**

**Механические** (прочность, упругость, твердость, хрупкость)

**Электрические** (электропроводность, электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери)

**Оптические** (спектры пропускания или поглощения, спектры люминесценции, показатель преломления, дисперсия)

**Теплофизические** (теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность, термическое расширение, термостойкость)

**Химическая устойчивость**  
(кислотоустойчивость, щелочестойкость, водоустойчивость)



# Механические свойства

## Прочность

Сопротивление механическому разрушению

### Предел прочности

- при разрыве;
- при сжатии;
- при изгибе;
- при кручении;
- при ударе и т.д.

Прочность стекол при изгибе – 30-120 МПа

При сжатии – 500-2500 МПа

Теоретическая прочность – расчетная величина идеального бездефектного стекла (природа и прочность химических связей)

Ориентировочный расчет – по формуле

Орована

$$\sigma_{\text{теор}} = (0,1-0,2)E \text{ (модуль упругости)}$$

$\sigma_{\text{теор.сил.стекла}}$  – от 7000 до 18000 МПа

Техническая или реальная прочность ниже на 3-4 порядка

# Теория Гриффитса

– локальные нарушения целостности  
поверхностного слоя (микродофекты или  
трещины Гриффитса)



Причины образования – абразивное действие,  
химическое взаимодействие

Трещины – концентраторы напряжений

$$\sigma_2 = 2\sigma\sqrt{\frac{l}{r}}, \quad \sigma_{\text{крит}} = \sqrt{\frac{4\sigma \cdot E}{\Pi \cdot l}}$$

Трещины не растут, если  $\sigma_2 < \sigma_{\text{крит}}$

«Ямки травления»

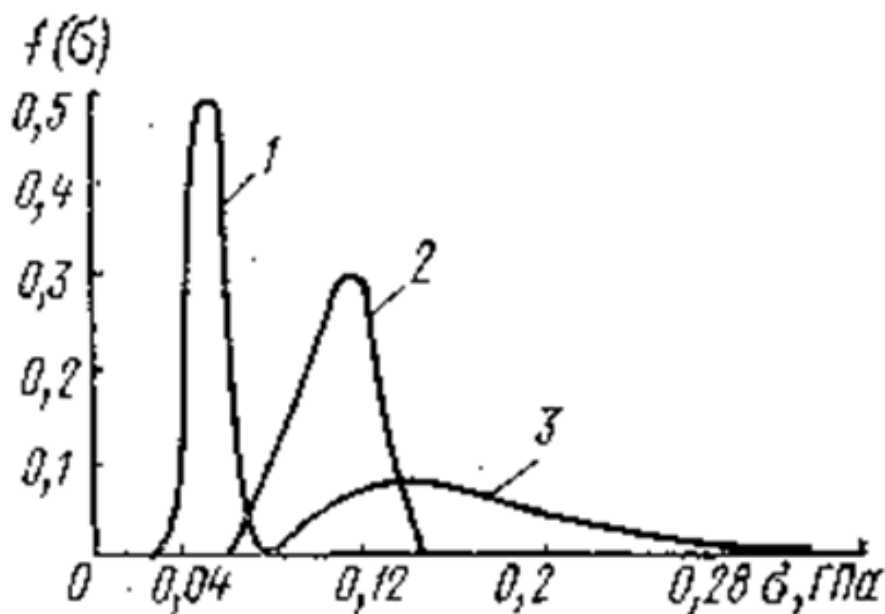
Механизм разрушения:

- 1) Рост наиболее опасной трещины
- 2) Появление вторичных трещин

Две зоны на стадии разрушения в изломе

# Статистическая теория прочности – отличие прочности поверхности и объема (дефектный слой)

Распределение дефектов – статистическое



1 – листовое стекло (резка алмазом)

2 – плоское стекло с оплавленными краями

3 – плоское стекло при центральном изгибе

## Масштабный фактор

массивное 80 МПа,

нити – 5900 МПа

Влияние деятельности нагружения

# Конструкционная прочность

$$\sigma_k = \sigma_{cp} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

$K_1 \approx 1/4$  (степень дефектности)

$K_2 \approx 1 - 1/4$  (масштабный фактор)

$K_3 \approx 1/3$  (длительность нагружения)

## Влияние температуры:

до 200°C – снижение

выше 200°C – рост или постоянство.

## Влияние химического состава:

Si, Al, Mg, Ba – увеличивают

K, Ca – снижают.

## Методы упрочнения:

1. Травление
2. Ионный обмен
3. Закалка
4. Образование поверхностного кристаллического слоя

## Методы упрочнения

<b>Стекло</b>	<b>Прочность при изгибе</b>	<b>Рост прочности</b>
<b>Исходное</b>	<b>30–180 МПа</b>	
<b>Упрочненное:</b>		
<b>Воздушная закалка</b>	<b>120–180</b>	<b>3 раза</b>
<b>Жидкая закалка</b>	<b>200–400</b>	<b>4–5 раз</b>
<b>Ионный обмен</b>	<b>300–700</b>	<b>До 10 раз</b>
<b>Травление</b>	<b>1000–1700</b>	<b>20–30 раз</b>
<b>Комбинированный способ</b>	<b>1700–2500 3500</b>	<b>30–40 раз</b>

**Комбинированный способ –**

**травление + защита + закалка + ионный обмен**

# Упругость

Восстановление формы после деформации

Ниже  $t_g$  – только упругая деформация

Закон Гука  $\sigma = E \cdot \varepsilon$ ,

где  $\sigma = F/S$  и  $\varepsilon = \Delta l/l$ ,  $E$  – модуль упругости

$$E = F \cdot l / S \cdot \Delta l$$

Пределы изменений  $E$  для стекол 48.000-87.000 МПа

Стекло	Модуль упругости, МПа
Кварцевое	73200
Листовое	68000
Боросиликатное	74000
Свинцово-силикатное (21%)	62000
Алюмосиликатное (20%)	87200
Викор	74000
Пирекс	70000

## Влияние состава на $E$ :

повышают  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$

понижают  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  после 15%

Закаленные стекла – ниже на 8-10%

Расчет:  $E = \sum E_i \cdot \gamma_i$

# Твердость

*Сопротивление:*

царапанию

вдавливанию

абразивному воздействию

шлифованию

полированию

резанию

сверлению

## Твердость по Моосу (1811 г.)

Минерал	Показатель	
Тальк	1	
Гипс	2	
Кальцит	3	
Флюорит	4	
Апатит	5	5–6,5 стекло
Ортоклаз	6	
Кварц	7	
Топаз	8	
Корунд	9	
Алмаз	10	

# Методы измерения

## Бринелля, Виккерса, Роквелла

1. По Бринеллю – стальной шарик диаметром 1 мм (по площади отпечатка) – НВ
2. По Виккерсу – алмазная пирамида угол  $136^\circ$  (по диагонали отпечатка)

$$HV = 1818 \cdot P_2 / l^2 .$$

Нагрузка – от 10 до 500 г,  $l$  – в мкм  
(микротвердость в МПа)

3. По Роквеллу – алмазный конус с углом  $120^\circ$  или стальной шарик (по глубине отпечатка) – HR (HRA или HRC)



# HV

Тип стекла	Микротвердость, МПа
Кварцевое	9000–10000
Листовое	5400–5800
Алюмосиликатное	5800–6300
Пирекс	6500–7000
Свинцово- силикатное (21%)	4200–4700
Циркониевое (21% ZrO <sub>2</sub> )	7000–7500

**Пересчет:  $\lg HV = 1,6 M$  (M – по шкале Мооса)**

**Влияние химического состава:**

Малощелочные и бесщелочные – **твердые**

Многосвинцовые – **мягкие**

Коррелирует с величиной химической устойчивости

# Т В Е Р Д О С Т Ь



КАРАНДАШ 1-2  
 НОГоть 2-2,5  
 МЕДНАЯ МОНЕТА 3-4  
 ГВОЗдь 4-4,5  
 ОСКОЛОК СТЕКЛА 5-6,5  
 ПЕРОЧНИК СТАЛЬНОЙ 5,5-7  
 НАПИЛНИК 5,5-7



А  
 С  
 О  
 О  
 М  
 А  
 Л  
 А  
 К  
 Ш

10  
 9  
 8  
 7  
 6  
 5  
 4  
 3  
 2  
 1

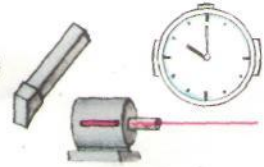
**АЛМАЗ**

БОРАЗОН



**КОРУНД**

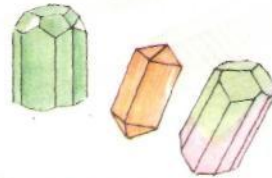
РУБИН



◀ ХРИЗОБЕРИЛ 8,5

**ТОПАЗ**

◀ БЕРИЛ 7,5-8  
 ◀ ЦИРКОН 7-8  
 ◀ ТУРМАЛИН 7-7,5



**КВАРЦ**

КРЕМЕНИЙ

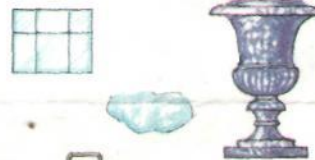
◀ ГРАНАТ 6,5-7,5  
 ◀ ЯШМА, ХАЛЦЕДОН 6,5-7



◀ ПОЛЕРОИ ШПАТ, АГАТ 6-6,5

**ОРТОКЛАЗ**

◀ СТЕКЛО 5-6,5  
 ◀ ЛАЗУРИТ 5,5-6  
 ◀ ФИРЮЗА 5-6



**АПАТИТ**

◀ ПЛАТИНА 3,5-5,5  
 ◀ КЮРИТ 4-5  
 ◀ ТАГАРИНИТ 4-4,5



**ФЛЮОРИТ**

◀ МАЛАХИТ 3,5-4

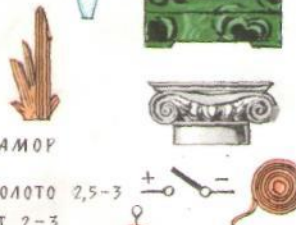


◀ СУРЬМА 3-3,5

**КАЛЬЦИТ**

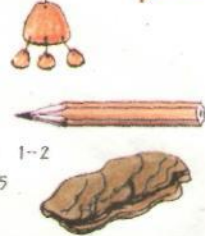
МРАМОР

◀ МЕДЬ, СЕРЕБРО, ЗОЛОТО 2,5-3  
 ◀ СУРИК, МУСКОВИТ 2-3  
 ◀ ЯНТАРЬ, БУРА 2-2,5



**ГИПС**

◀ ГРАФИТ, НАШАТЫРЬ, СЕРА 1-2  
 ◀ СОДА, ВЕРМИКУЛИТ 1-1,5

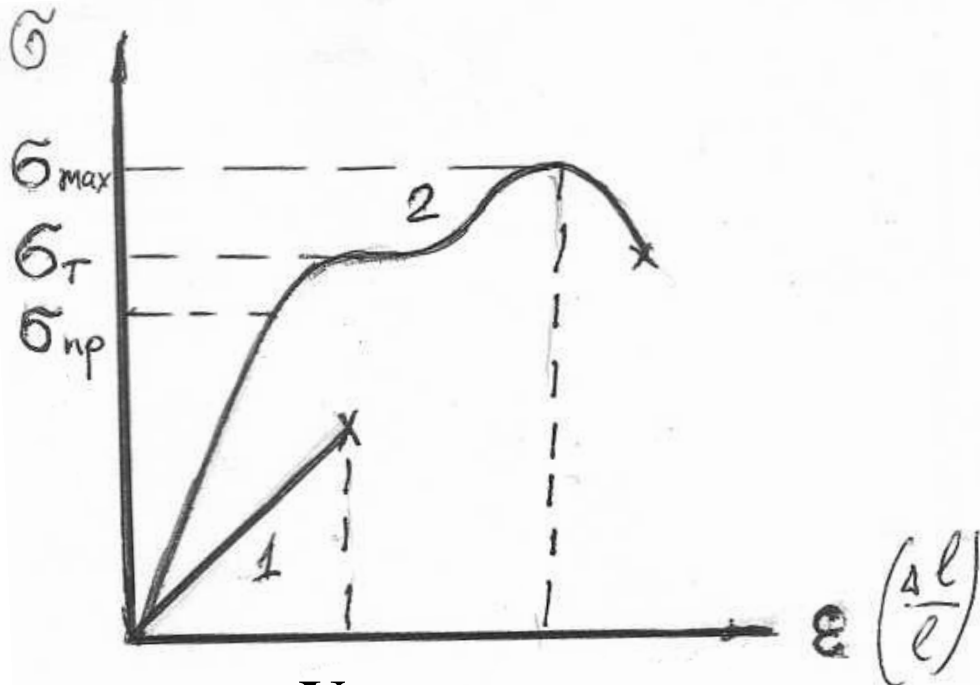


**ТАЛЬК**

# Хрупкость

разрушение без пластической деформации

## Диаграмма деформации



## Ударная вязкость

$a = A_n / S$  кН/м

Стекло 1,5-2 кН/м

Ниже  $t_g$  – хрупкое тело

Закаленное – хрупкость выше в 5-6 раз

## Влияние химического состава:

Повышают:  $MgO$ ,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$

Понижают:  $PbO$ ,  $Na_2O$

Измерение микрохрупкости

# Теплофизические свойства

## Термическое расширение ТКЛР

$\alpha = \Delta l / l \cdot \Delta t$  (линейное) – изменение длины при изменении температуры

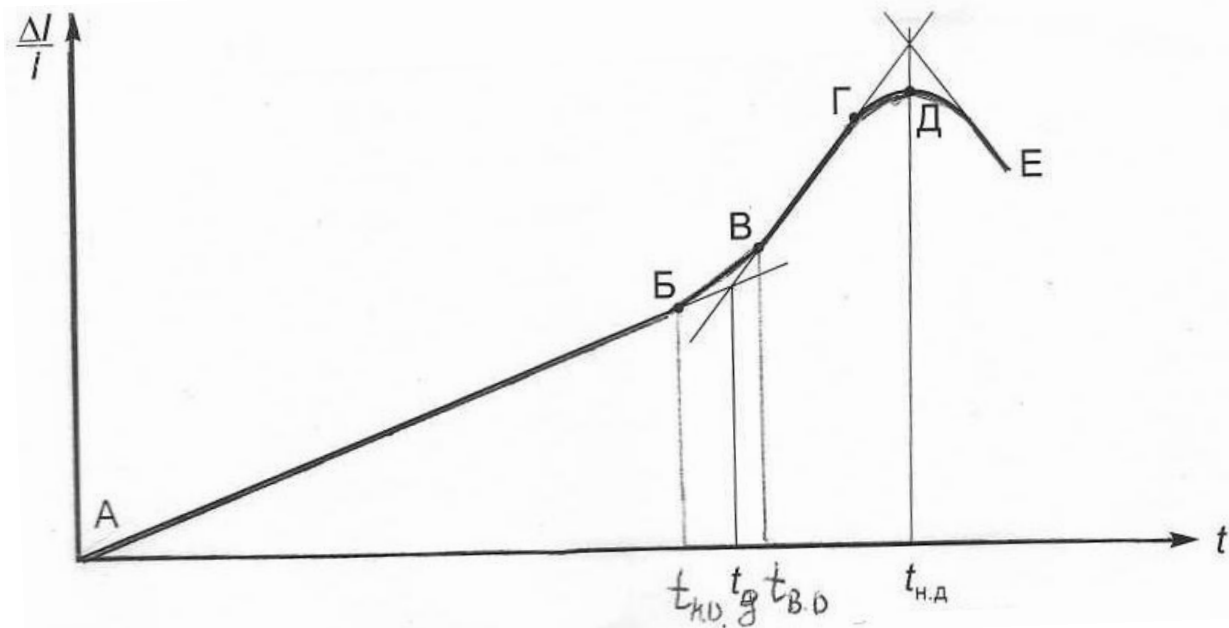
$\beta = 3\alpha$  (объемное) – для изотропных сред

Стандартный температурный интервал

**20-300°C ( $10^{-7} \text{K}^{-1}$ )**

Скорость нагрева 3-4 °/мин.

## Кривая удлинения для стекол



### СВЯЗЬ С ВЯЗКОСТЬЮ:

$t_{\text{н.о.}} - 10^{13,5} \text{Па}\cdot\text{с}$ ;  $t_g - 10^{12,3} \text{Па}\cdot\text{с}$ ;

$t_{\text{в.о.}} - 10^{12} \text{Па}\cdot\text{с}$ ;  $t_{\text{н.г}} - 10^8 \text{Па}\cdot\text{с}$

# Термическое расширение

Материал	$\alpha \cdot 10^7$
Кварцевое	5,4–5,6
Пирекс	32–33
Лабораторное № 23	88
Листовое	90–95
Хрусталь	120
Сталь	117
Медь	170
Алюминий	235

**Отожженные и закаленные стекла**

**Влияние состава:**

**мин.  $\alpha$  – кварцевое стекло ( $5,4 \cdot 10^7$ )**

**Резко увеличивают  $R_2O$  (до 33%)**

**Парциальные числа:**

**$Li_2O$  – 270,  $Na_2O$  – 395,  $K_2O$  – 465 ( $\times 10^7$ )**

**Снижают –  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $ZrO_2$**

**Положительное и отрицательное термическое расширение**

# Термостойкость

## Растяжение при нагревании

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{E \cdot \alpha}{1 - \mu} (t_{\text{ср}} - t)$$

Отсюда 
$$\Delta t = \frac{\sigma_{\text{изг}} (1 - \mu)}{E \cdot \alpha}$$

## *Термостойкость*

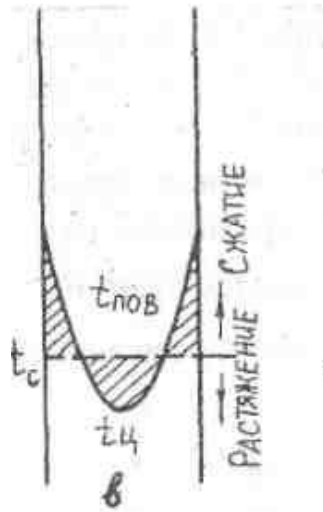
Тип стекла	$\Delta t$
Листовое оконное	60
Термостойкое 13в	160
Химико-лабораторное № 23	120–140
Электроколбочное	150–170
Пирекс	250–280
Лабораторное ЦЛ	145

# Термостойкость

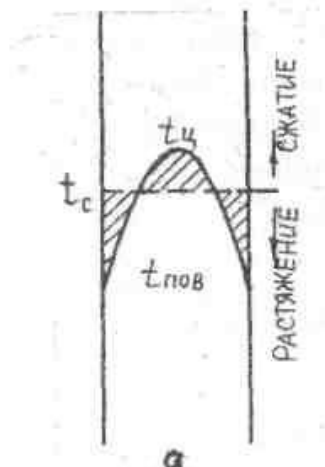
Перепад температур ( $t_2 \rightarrow t_1$ ) – без разрушения

$$\Delta t = \frac{\sigma_{\text{изг}} (1 - \mu)}{E \cdot \alpha}$$

При резком охлаждении – растягивающие усилия на поверхности



При резком нагревании – на поверхности – натяжения сжатия



Мера термостойкости -  $t_{\text{мах}}$

# Коэффициент термостойкости.

$$K = \frac{\sigma_{\text{раст}}}{\alpha \cdot E} \sqrt{\frac{\lambda}{cd}}$$

В общем случае  $K \approx 1 / \alpha$ , где  $\alpha$  – ТКЛР

По величине  $K$  на пластинах выделяют 3 группы:

- 1) не термостойкие –  $K$  до 100 С
- 2) термостойкие -  $K$  до 160 С
- 3) высокотермостойкие –  $K$  до 220 С  
(кварцевое стекло – до 1000 С)

## Влияние толщины изделия

$$\Delta t = \frac{K}{\sqrt{l}}$$

Закалка повышает  $\Delta t$  в 1,5 – 2 раза

## Испытания:

Полированные пластины 30х30х4 мм  
Стержни 25х6 мм, изделия

## Влияние состава:

Повышают:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$

Понижают:  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{RO}$  и катионы с большим ионным радиусом

## Температуропроводность

$\lambda c = \frac{\lambda}{cd}$  (скорость выравнивания  $t$  по толщине)



# Теплопроводность

Способность проводить тепло от горячего к  
холодному

В стационарных условиях:

$$\frac{dQ}{d\tau} = -\lambda S \frac{dT}{dl}$$
$$X_{\text{ср}} = \frac{Q \cdot l}{S \cdot \Delta t \cdot \Delta \tau}, \frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Т}}$$

Силикатные стекла – от 0,6 до 1,34

## Теплопроводность стекол

Тип стекла	$\lambda$ , Вт/м·С
Кварцевое стекло	1,34
Пирекс	1,05
Листовое стекло	0,87
Термостойкое 13в	0,87
Оптическое ТК-5	0,71

## С повышением температуры

Аморфные – убывают

Кристаллические – возрастают

Расчет теплопроводности  $\lambda = \sum p_i \cdot \lambda_i$

Пористость – резко снижает;

пеностекло – 0,09- 0,07 Вт / м·К

# Теплоемкость

Количество теплоты (Q) на 1 °С и единицу массы

$$C = \frac{dQ}{m \cdot dT}$$

Средняя теплоемкость  $\bar{C} = \frac{Q}{m(T_2 - T_1)}$ , Дж/кг·К

Удельная – на 1 кг массы

Молярная – на 1 моль

Различают  $C_p$  и  $C_v$

$C_p$  стекол – 0,3 – 1,05 кДж/кг·К

## Теплоёмкость стекол

Тип стекла	$C_p$ , кДж/кг·К
Кварцевое стекло	0,9
Пирекс	0,76
Листовое стекло	0,85
Термостойкое 13в	0,83
Оптическое ТК-5	0,51

Повышают – легкие элементы

Понижают – тяжелые элементы (Ba, Pb)

## Расчет теплоемкости (Шарп)

$$C_p = \frac{a \cdot t + C_0}{0,00146t + 1}$$

$$a = \sum p_i \cdot a_i,$$
$$C_0 = \sum p_i \cdot C_{0i}$$

# Электрические свойства

## Электропроводность

Удельная электропроводность  $\chi$  -  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$

Удельное электросопротивление:

$$\rho = 1/\chi - \text{Ом}\cdot\text{м}$$

Общее сопротивление образца

$$R = \rho \frac{l}{s} \quad \text{Отсюда } \rho = R \frac{l}{s}$$

По величине  $\chi$  выделяют 3 класса веществ:

Проводники –  $10^6$ - $10^{10}$   $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$  ( $\rho$  –  $10^{-6}$ - $10^{-10}$   $\text{Ом}\cdot\text{м}$ )

Полупроводники  $10^{-8}$ - $10^6$   $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$  ( $\rho$  –  $10^8$ - $10^{-6}$   $\text{Ом}\cdot\text{м}$ )

Изоляторы  $10^{-19}$ - $10^{-8}$   $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$  ( $\rho$  –  $10^{19}$ - $10^8$   $\text{Ом}\cdot\text{м}$ )

## Рисунок

У силикатных стекол  $\chi$  -  $10^{-7}$ - $10^{-19}$   $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$

### Носители тока:

Ионы  $R^+$  и  $R^{2+}$  – ионная проводимость (силикатные)

Электроны – e – электронная проводимость

Анионы  $F^-$ ,  $Cl^-$  – анионная проводимость

(фторберилатные)

Температурная зависимость электропроводности

$$\chi = A \cdot e^{-E\chi/RT} \quad (\text{формула Раша-Хенрикса})$$

До  $\text{tg } E\chi = 80$ - $90$  кДж/моль

Зависимость  $\ln\chi - 1/T$  – линейная. С ростом T растет  $\rho$

# **lgρ, Ом·м**

<b>Тип стекла</b>	<b>20 С</b>	<b>150 С</b>	<b>300 С</b>	<b>600 С</b>	<b>1000 С</b>
<b>Кварцевое стекло</b>	<b>18</b>	<b>15</b>	<b>11,2</b>	<b>8,0</b>	<b>6,0</b>
<b>С 48-1</b>	<b>-</b>	<b>11,5</b>	<b>8,7</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>С 38-1</b>	<b>-</b>	<b>13,4</b>	<b>9,4</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>С 90 - 1</b>	<b>10</b>	<b>9,2</b>	<b>6,3</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Листовое стекло</b>	<b>-</b>	<b>9,72</b>	<b>6,73</b>	<b>-</b>	<b>-</b>

## **Понятие о Тк- 100:**

$\rho = 100 \cdot 10^6$  Ом·см (100 мегаом / см) или  $100 \cdot 10^8$  Ом·м

## **Тк- 100**

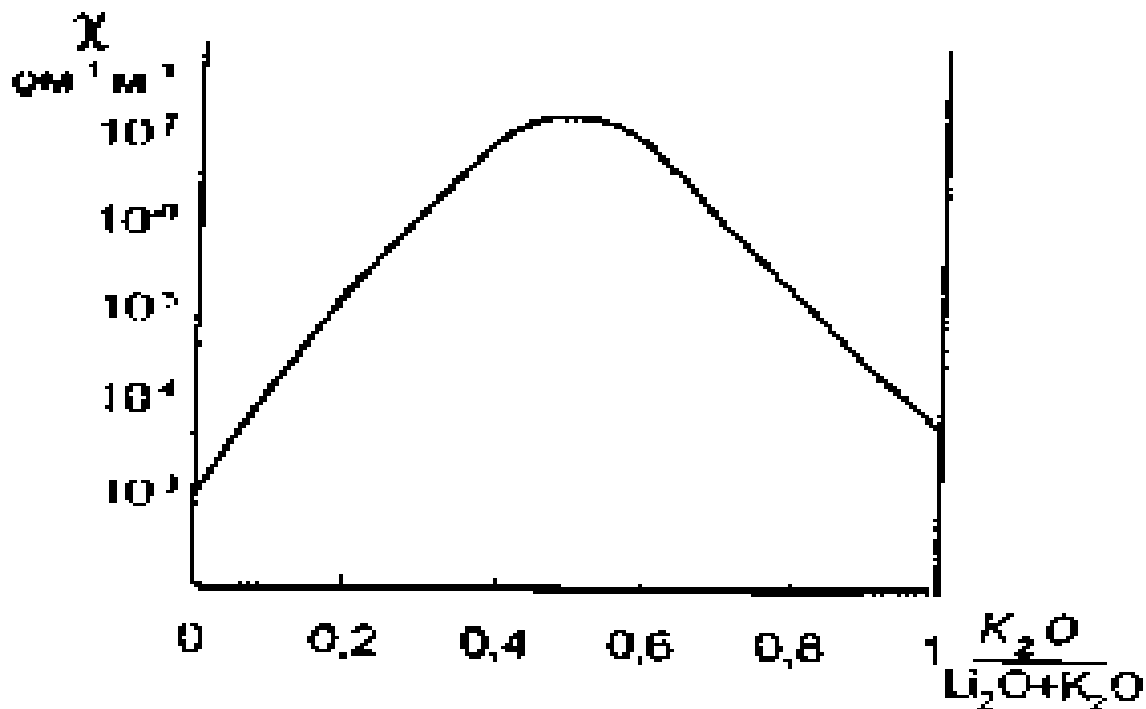
<b>Тип стекла</b>	<b>Значение, С</b>
<b>Кварцевое стекло</b>	<b>600</b>
<b>С 48-1</b>	<b>520</b>
<b>С 38-1</b>	<b>340</b>
<b>С 90 - 1</b>	<b>210</b>
<b>Листовое стекло</b>	<b>147</b>
<b>Н 23 (химико-лабораторное)</b>	<b>200</b>
<b>ЗС-5</b>	<b>200</b>

## Влияние состава

Кварцевое стекло – идеальный изолятор

Влияние  $R_2O$ ,  $RO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $ZrO_2$

## Полищелочной эффект



## Поверхностная проводимость

Имеет значение:

- 1) В интервале температур ниже  $120^\circ \text{C}$  (влага)
- 2) При наличии токопроводящей пленки.

$\chi_s$  и  $\rho_s$  – проводимость квадрата ( $\text{Ohm}/$  )

Защитные плетки

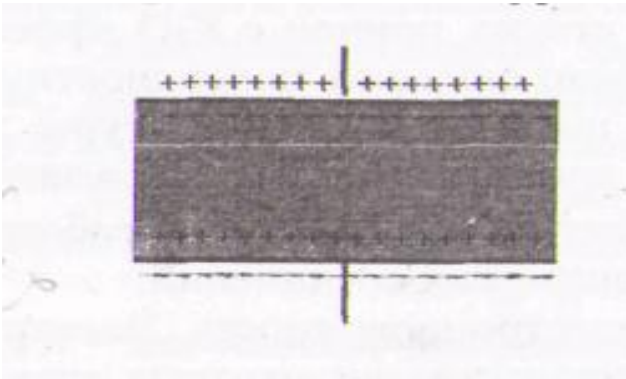
# Диэлектрическая проницаемость

**Определение  $\epsilon$**

**Причина снижения напряженности –  
поляризация диэлектрика**

**Два процесса:**

- 1) перемещение свободных зарядов
- 2) упругое смещение связанных зарядов  
(локальное перемещение)



**Виды поляризации:**

Электронная –  $\alpha_e$

Ионная упругого смещения-  $\alpha_i$

Ионная тепловая -  $\alpha_w$

**Полная поляризация**

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_w$$

## Уравнение Клаузиуса-Массотти

$$\frac{4}{3} \pi N \alpha = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \cdot \frac{M}{d}$$

**Практическое определение  $\varepsilon$**

$$\varepsilon = C_x / C_o \text{ (относительная)}$$

$$\varepsilon_a = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \text{ (абсолютная)}$$

$$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$$

**У силикатных стекол  $\varepsilon = 3,81 - 16,2$**

**Е снижается с ростом частоты поля  $f$   
(обязательно указывается частота)**

# Диэлектрические потери

Связаны с потерей энергии:

$$W = k \cdot E_0^2 \cdot f \cdot \varepsilon \cdot \operatorname{tg} \delta$$

Количество характеризуется величиной  $\operatorname{tg} \delta$  – разницей между  $90^\circ$  и углом  $\varphi$

$I$  – вектор плотности тока

$V$  – напряженности

## Виды диэлектрических потерь:

1 потери проводимости (сквозное движение ионов)

2 релаксационные (поляризация)

3 деформационные (без разрыва связи)

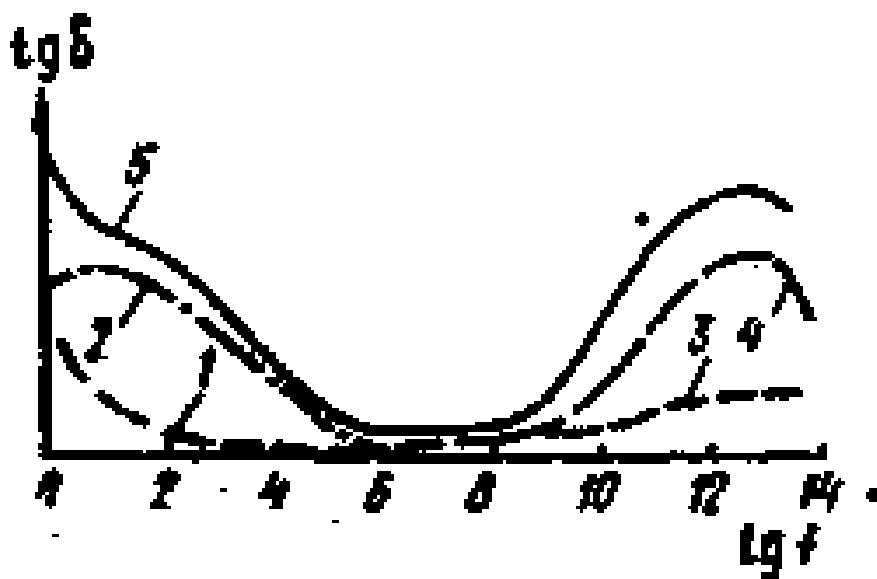
4 резонансные (близость частот)

1+2 – миграционные потери



# Частотная зависимость $\operatorname{tg}\delta$

Зависимость диэлектрических потерь от частоты переменного электромагнитного поля



## Силикатные стекла:

Кварцевое стекло –  $\operatorname{tg}\delta = 1 \cdot 10^{-4}$  при  $f = 10^6$  Гц

Натриево-силикатное –  $\operatorname{tg}\delta = 1000 \cdot 10^{-4}$

# Электрическая прочность

Сохранение высокого сопротивления при высоком напряжении.

Электрическая прочность, кВ/м

$$E_{пр} = U_{пр} / l, \text{ где}$$

$U_{пр}$  – предельное (пробивное) напряжение

Два вида пробоя:

- 1) Тепловой ( $10^4 - 10^5$  кВ/м)
- 2) Электрический ( $10^5 - 10^6$  кВ/м)

В переменном поле ниже, чем в постоянном.

Кварцевое стекло – 260 – 300 кВ/м.

## Электрические свойства

Тип стекла	$\epsilon$ ( $10^6$ Гц)	$\text{tg}\delta \cdot 10^4$ ( $10^6$ Гц)	$E_{пр}$ кВ/м· $10^{-3}$
Кварцевое	3,81	1 - 3	260
Пирекс	-	-	250
С 48-3	-	6,95	-
С38-1	-	4,8	235
ЗС-5	5,35	8,5	-
ТФ	16,2	-	-

# Оптические свойства

**1 Показатель преломления**

**2 Дисперсия (общая, частная, коэффициент дисперсии)**

**3 Отражение**

**4 Рассеивание**

**5 Поглощение (пропускание)**

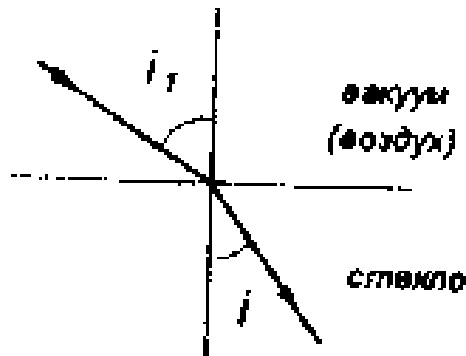
**6 Люминесценция**

**1 и 2 – оптические константы**

**3-6 – оптические характеристики**

# Показатель преломления

Способность преломлять свет ( $d_1 \rightarrow d_2$ )



$i_1$  – угол падения

$i$  - угол преломления

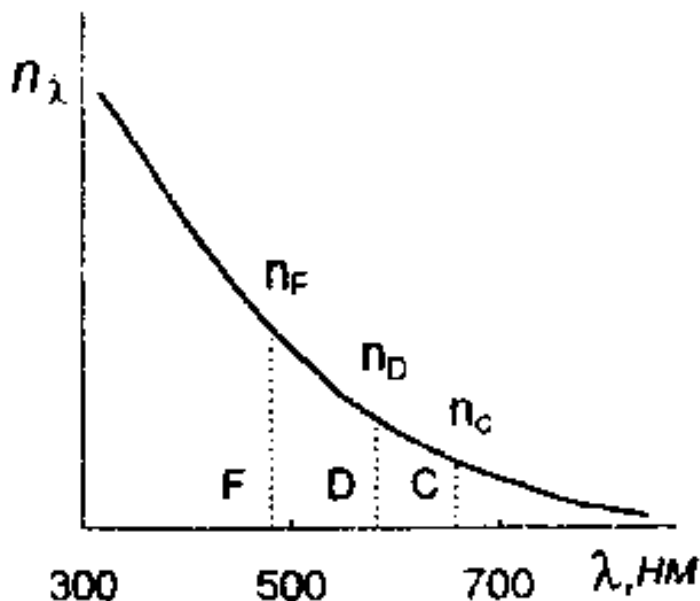
$$n = \sin i_1 / \sin i$$

$n_D$  – для желтого луча с  $\lambda = 589,3$  нм

## Рефракция

# Дисперсия

## Зависимость $n$ от длины волны



**F – синий ( $\lambda = 486,1$  нм)**

**D – желтый ( $\lambda = 589,3$  нм)**

**C – красный ( $\lambda = 656,3$  нм)**

$\Delta n = n_F - n_C$  - средняя дисперсия

$\Delta n_1 = n_F - n_D$ ;  $\Delta n_2 = n_D - n_C$  - частные

Относительные дисперсии

$\Delta n / \Delta n_1$  и  $\Delta n_2 / \Delta n$

## Коэффициент дисперсии

$$v_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

Силикатные стекла:

$$n_D = 1,44 - 2,2; \quad v_D = 25 - 100$$

### Две группы стекол

Кроны  $n_D = 1,47 - 1,67; \quad v_D = 75 - 47$

Флинты  $n_D = 1,52 - 1,9$  (и выше);  $v_D = 56 - 20$

### Влияние состава

Кварцевое стекло  $n_D = 1,4584$

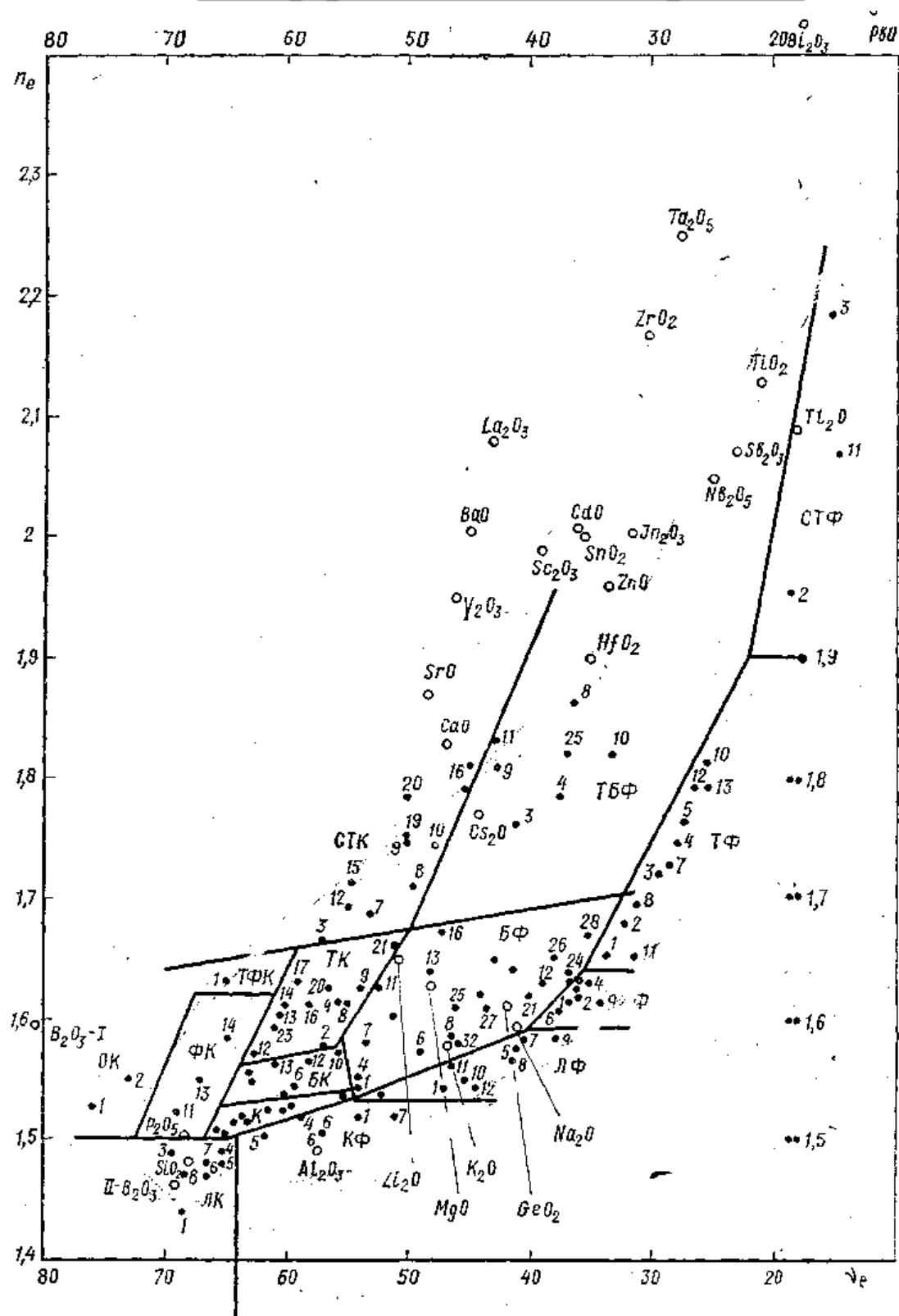
Стекла Na-Ca-Si – кроны ( $n_D = 1,48 - 1,53; \quad v_D = 58-70$ )

Стекла с PbO, BaO, P3Э – флинты ( $n_D = 1,9 - 2,2; \quad v_D = 15-22$ )

### Расчет $n_D$ по А.А. Аппену

$$n = \frac{\sum m_i \cdot n_i}{\sum m_i}$$

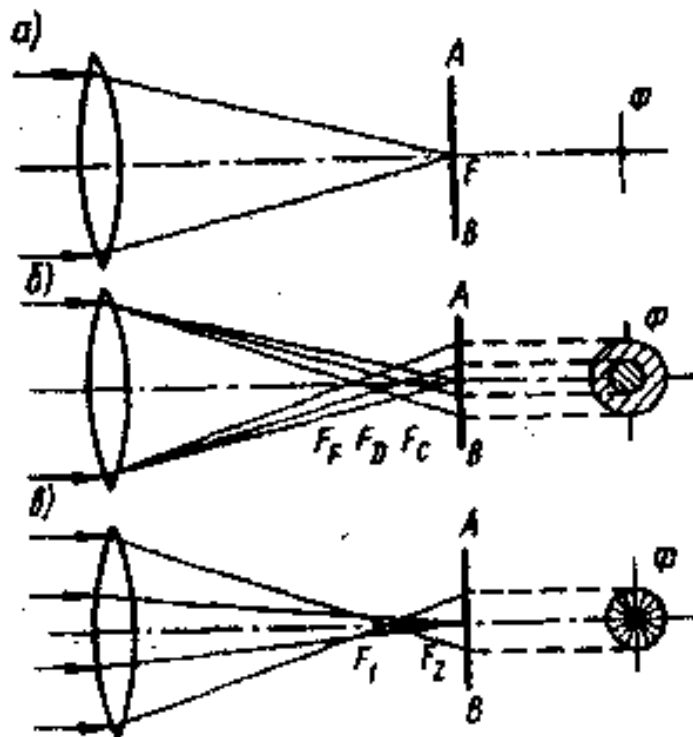
# Диаграмма «показатель преломления – коэффициент дисперсии»



1 – кронфлинты; 2 – особые флинты; 3 – все остальные стекла

# Аберрация оптических систем

Идеальная линза – идеальная картина схождения лучей светового пучка в фокусе  $F$



Хроматическая аберрация – несовпадение фокусов лучей  $F$ ,  $D$  и  $C$  (пятно с цветными кольцами).

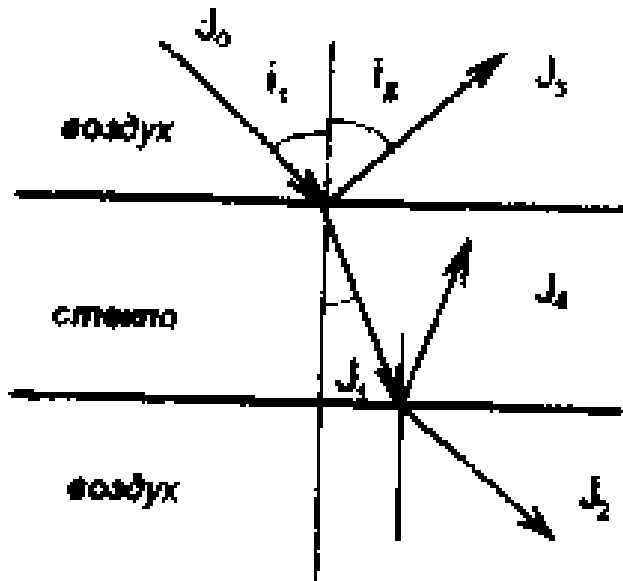
Сферическая аберрация – несовпадение фокусов центральных и крайних лучей (фокус размыт).

Методы исправления аберрации.



# Пропускание

## Схема прохождения лучей через пластину



$$I_0 = I_1 + I_2 + I_3$$

$I_3$  - отражение;  $I_1$  - поглощение;  $I_2$  - пропускание.

$$T, \% = (I_2 / I_0) 100$$

Оптический диапазон –  $\lambda = 400 - 740$  нм.

УФ – 180 – 400 нм.

ИК – 740 – 50 000 нм.

Спектры пропускания –  $(T - \lambda)$

Для листового стекла (1 см):

$T = 88 - 90 \%$ ;  $I_2 / I_0 = 0,5 - 3 \%$ ;  $I_1 / I_0 = 8 - 9 \%$ .

Оптическая плотность

$$D = \ln (I_0 / I_2) = \ln (1/T) = - \ln T$$

# Отражение и рассеивание

На границе раздела фаз:

Стекло – Воздух

Стекло – Керамика

Воздух – Стекло

Зеркальное отражение – при  $\angle i_{\text{пог}} = \angle i_{\text{отр}}$

Коэффициент отражения:

$$\rho = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \text{ (Уравнение Френеля)}$$

При  $i_1 = 0^\circ$   $\rho = 4,3 \%$  ( $n=1,5$ )

$i_1 = 50^\circ$   $\rho = 6,6 \%$

$i_1 = 80^\circ$   $\rho = 39 \%$

$i_1 = 90^\circ$  полное отражение (воздух – стекло)

Многослойная оптика – потери до  $90^\circ$

Просветление оптики

$$n_{\text{пл}} = \sqrt{n_{\text{ст}}}; \quad l = 1/4\lambda$$

При  $n_{\text{пл}} > n_{\text{ст}}$

Диффузионное отражение

Рассеяние – присутствие частиц другой фазы  
(потери света)

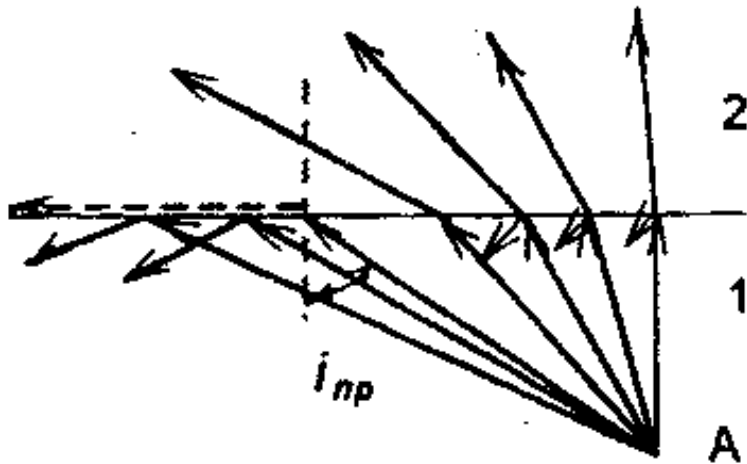
Менее 10 нм – нет рассеяния;

10 – 50 нм - слабое рассеяние;

100 нм – помутнение (опалесценция)

> 100 нм – интенсивное рассеяние (глушение)

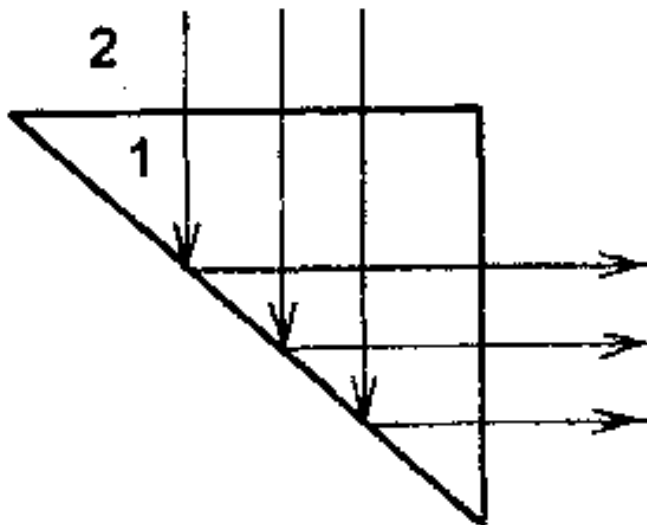
# Явление полного внутреннего отражения - при переходе от стекла к воздуху



При  $n_D = 1,555$ ;  $i_{пр} = 40$

$n_D = 1,7$ ;  $i_{пр} = 34$  ( $\sin i_{пр} \approx 1/n_D$ )

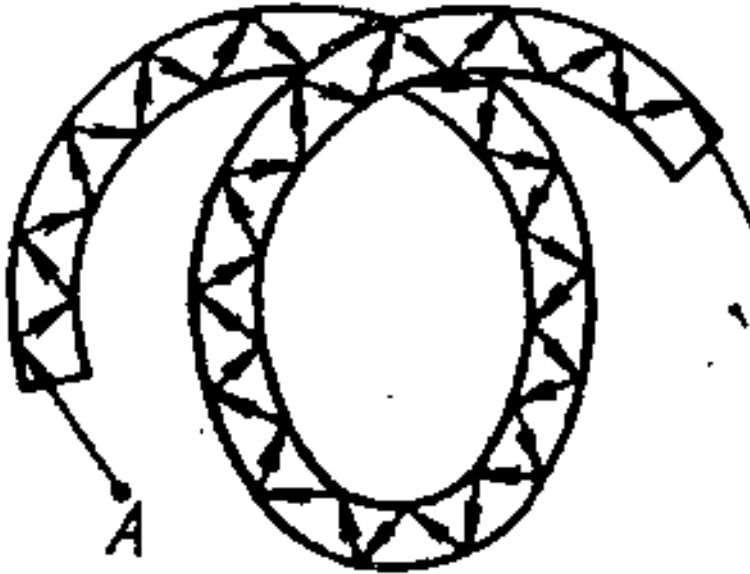
## Схема лучей в поворотной призме



## Оптическое волокно

Диаметр = 50 кмк

Длина 0,3 м



У световода  $n_{\text{ст.внутренней}} > n_{\text{ст.внешней}}$

Схема изменения  $n_D$  по толщине:

ступенчатое,

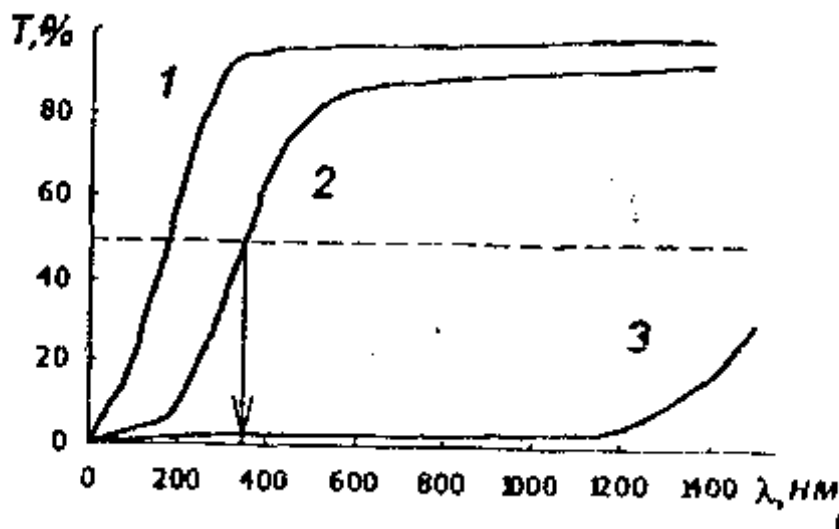
градиентное

# Спектры собственного поглощения

Условия прозрачности:  $\frac{h \cdot c}{\lambda} < \Delta E$

Граничное условия:  $\frac{h \cdot c}{\lambda_{гр}} = \Delta E$ ;  $\Delta E = 1237 / \lambda_{гр}$

$\lambda_{гр}$  – при  $T = 50 \%$



## Высокая прозрачность

- 1) Большая  $\Delta E$ ;
- 2) Элементы с заполненными орбиталями (Si, Ca, Mg, Al, Na, O)  
нет неспаренных электронов;
- 3) Однородность и однофазность (силикатные, боратные, фосфатные, фторберилатные)

Непрозрачные – полупроводниковые  
(халькогенидные)

## Прозрачные для ИК

- 1) Оксидные с тяжелыми катионами
- 2) Ca-Al – стекла
- 3) Сульфиды, селениды, фториды, теллуриды

# Спектры поглощения окрашенных стекол

**Характерны избирательные полосы поглощения в видимой части спектра.**

**Присутствие красящих примесей.**

**Три группы красителей:**

**Ионные – переходные и РЗЭ;**

**Молекулярные – сульфиды, селениды тяжелых металлов;**

**Коллоидные – тяжелые металлы.**

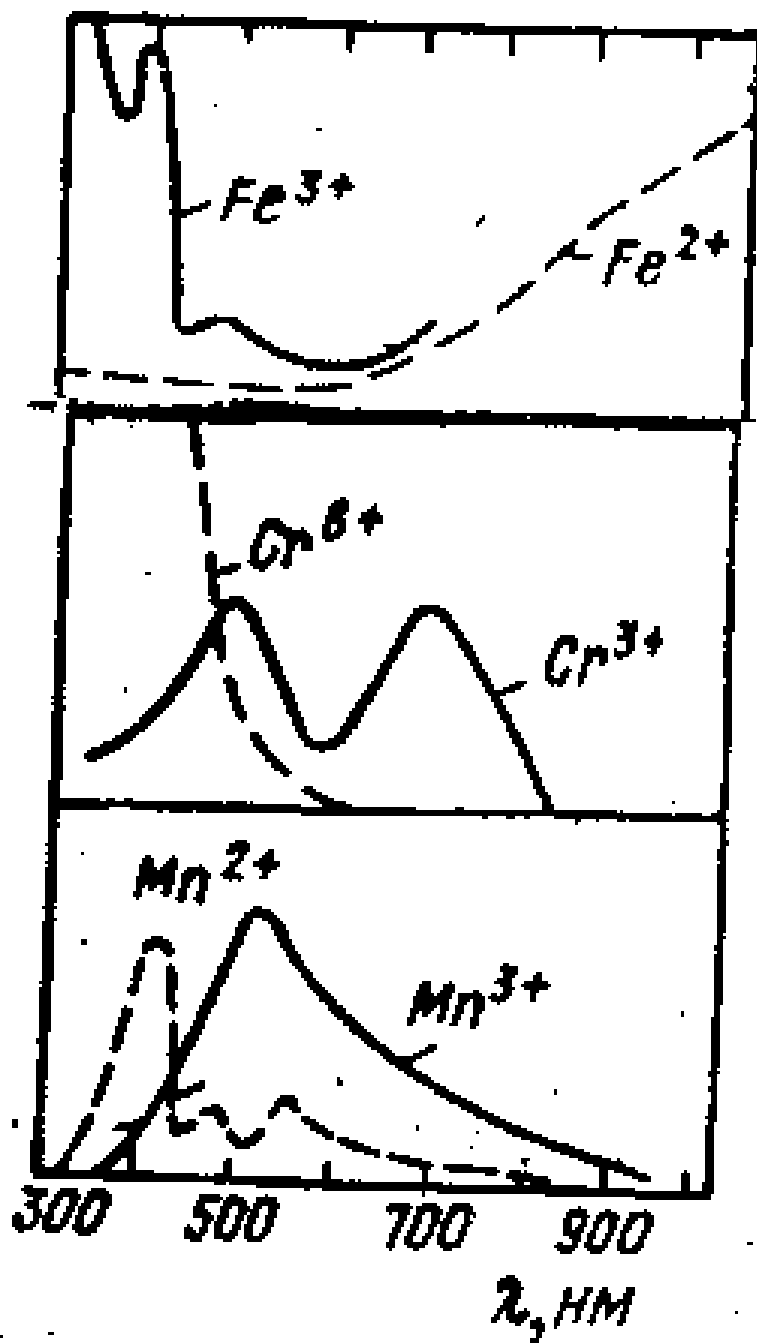
**Ионные**

**3d и 4f элементы. Механизм их окрашивания.**

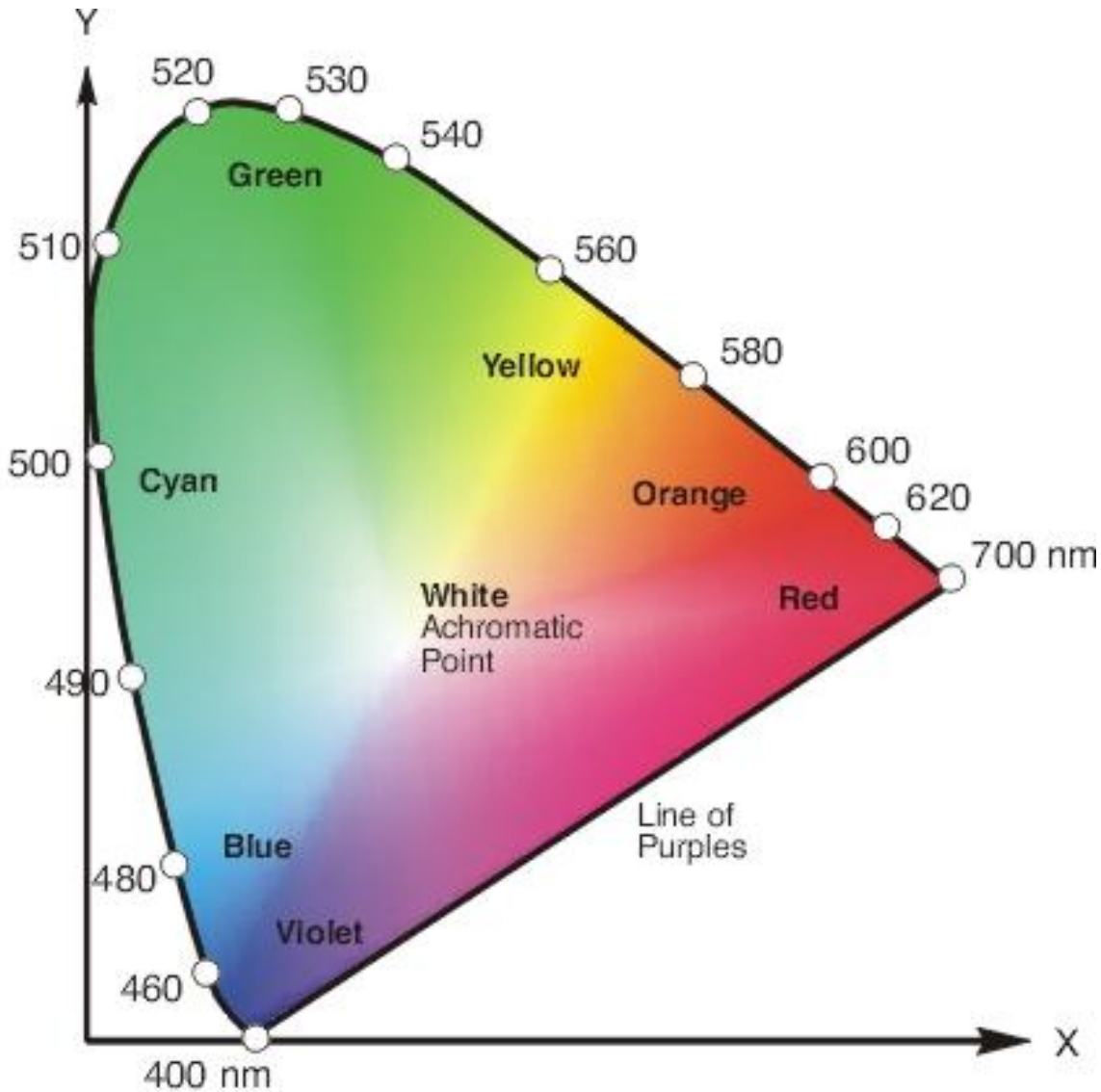
**Влияние примесей железа.**

**Обесцвечивание – химические и физические**

# Спектры поглощения окрашенных стекол



# Цветовые характеристик окрашенных стекол (трехцветный график)



**Опорный цвет белый – это точка равных энергий  $E$  ( $x = 0,33, y = 0,333$ ), а стандартные источники МКО –**

**$A$  ( $x = 0,448, y = 0,408$ ),**

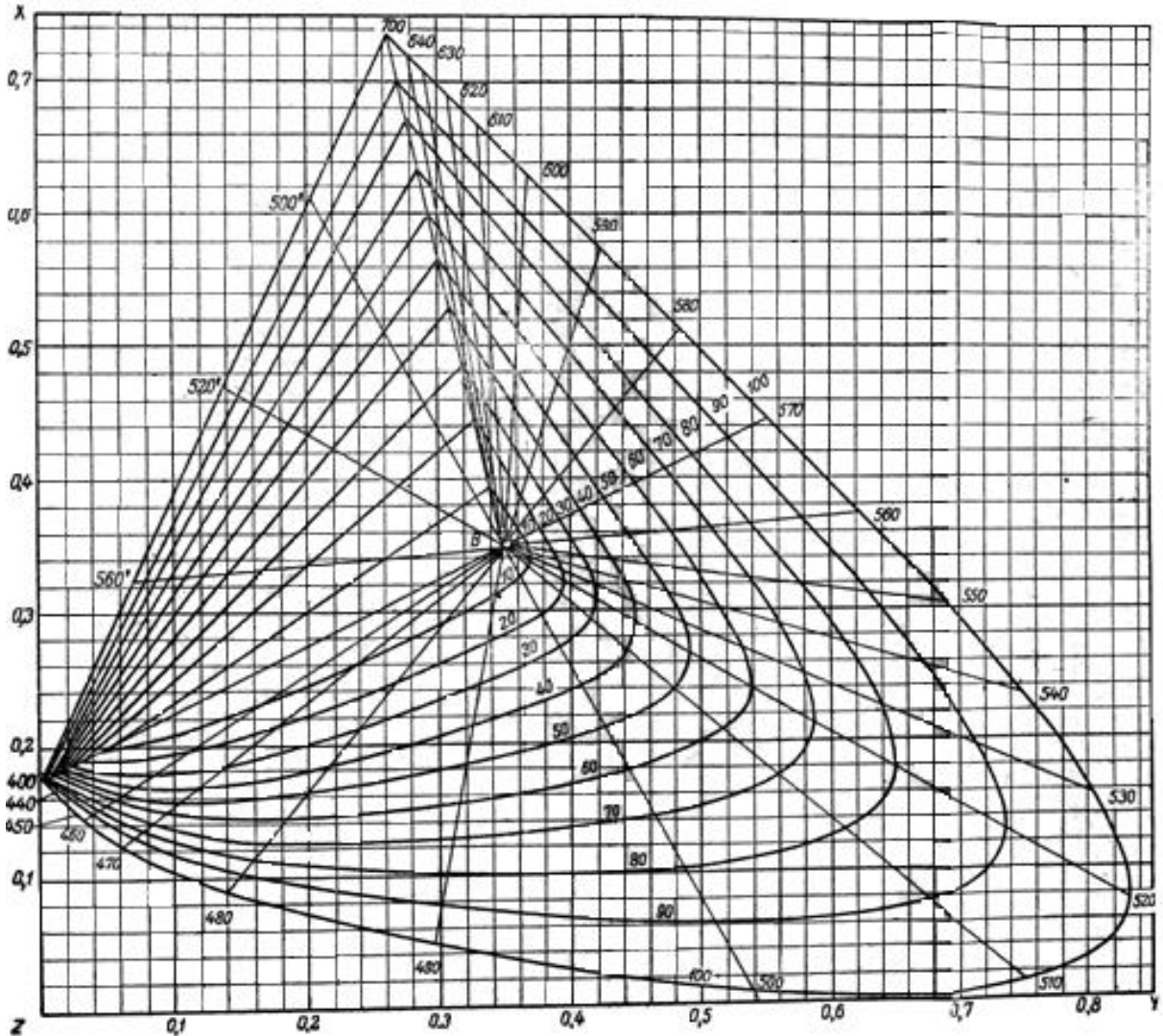
**$B$  ( $x = 0,349, y = 0,352$ ),**

**$C$  ( $x = 0,310, y = 0,316$ ),**

**$D_{65}$  ( $x = 0,313, y = 0,329$ ).**



# Цветовые характеристик окрашенных стекол (трехцветный график для источника В)



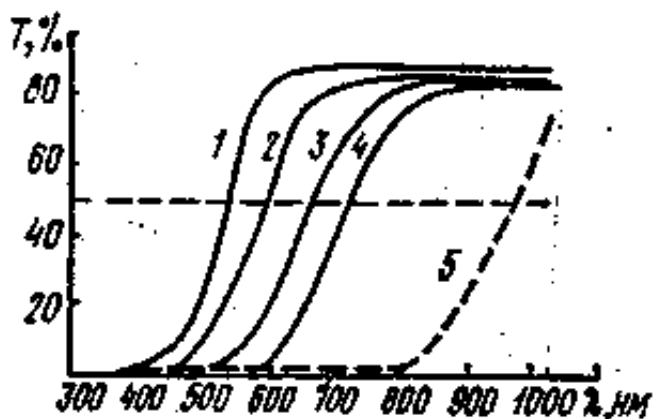
Доминирующая длина волны  
Чистота цвета  
Яркость

## Молекулярные

**CdS, CdSe (полупроводники)**

**Монокристаллы < 50 нм.  $\Delta E_{кр} < \Delta E_{стекла}$**

**Термообработка (наводка)**



## Коллоидные

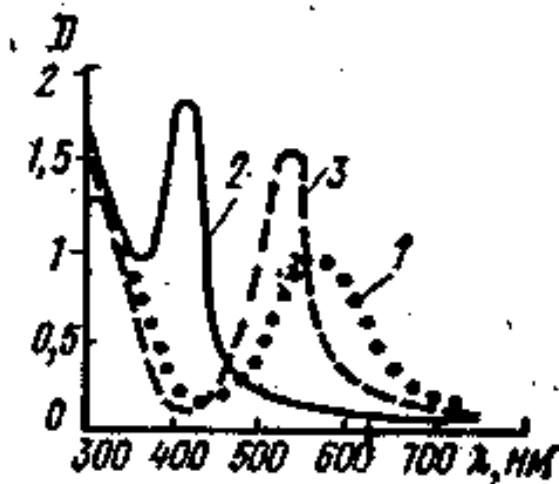
**Металлы Cu, Au, Ag, Bi, Pt**

**Восстанавливаются в стекле до атомов**

**Коллоиды при «наводке» – до 50 нм**

**Интенсивность – размер частиц и разница  $n_D$**

**Золотой рубин, медный рубин**



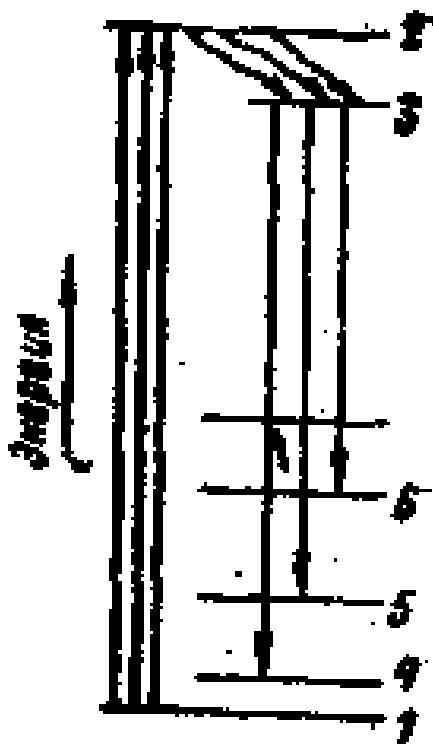
# Характеристика окраски стекол различными красителями

Форма в стекле	Концентрация	Окраска	Среда, термообработка
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ Cr	0,5–1%	Зеленая Авантюрин	Восстановит.
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ FeO $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,5%	Желто-зеленая Голубая Красно-коричневая	Зависит от среды
$\text{Mn}_2\text{O}_3$ MnO	3% 3%	Фиолетовая Светло-желтая	Окислит. Восстановит.
CoO	0,02%	Синеватая	
CoO	0,2 0,5%	Ярко-синяя	
NiO	0,08–3%	Дымчатая или коричневая в натриевых стеклах, красно-фиолетовая в калиевых стеклах	
CuO $\text{Cu}_2\text{O}$ Cu	0,1 1%	Голубая Бесцветная Темно-вишневая	Окислит. Восстановит. Восстановит.
$\text{CeO}_2$ $\text{Nd}_2\text{O}_3$ $\text{Pr}_2\text{O}_3$		Золотисто-желтая Пурпурно-фиолетовая Золотисто-зеленая	
Тв. растворы CdS+ CdSe		Желто-оранжевая и красная	Термообработка
Au	0,2%	Пурпурная	Термообработка

# Спектры люминесценции

## Определение

### Схема возбуждения электронов



$$\lambda_{\text{внеш}} < \lambda_{\text{люмин}}$$

### Характеристики

- 1) интенсивность;
- 2) длительность;
- 3) спектральная кривая.

Специальные добавки – переходные или РЗЭ  
 $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и др.

# Химические свойства

- Водостойкость
- Кислотостойкость
- Щелочестойкость

Определение х/у и мера х/у

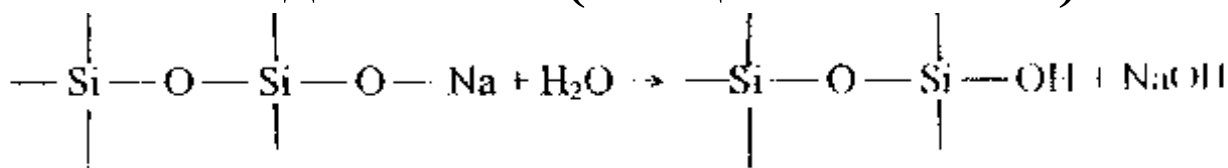
Устойчивость стекла и стеклоизделий

*Группы реагентов по механизмам действия*

1 я группа реагентов рН = 7 и менее:

Вода, влажная атмосфера, растворы кислот (кроме плавиковой (HF) и фосфорной (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>))

Механизм действия (выщелачивание):



Кремнеземистая пленка

Методы измерения х/у

Гидролитическая классификация

(водоустойчивость)

Классы	ГОСТ 10134		DIN 1211	
	Потери массы, мг/г	Кол-во 0,01н HCl	Потери массы, мг/г	Кол-во 0,01н HCl
I	0-0,11	0-0,32	0-0,06	0-0,2
II	0,11-0,20	0,32-0,65	0,06-0,12	0,2-0,4
III	0,20-0,87	0,65-2,80	0,13-0,53	0,4-1,7
IV	0,87-2,00	2,80-6,5	0,53-1,24	1,7-4,0
V	2,00 и >	6,5 и >	1,24 и >	4,0 и >

**Влияние химического состава**

**Полищелочной эффект**

**Классы по кислотостойкости  
(действие 20,24 % HCl, мг/дм<sup>3</sup>)**

<b>Классы</b>	<b>ГОСТ 21400-75</b>	<b>Классы</b>	<b>DIN 12116</b>
<b>ХС-1</b>	<b>0-0,04</b>	<b>I</b>	<b>0-0,7</b>
<b>ХС-2</b>	<b>0-0,05</b>	<b>II</b>	<b>0,7-1,5</b>
<b>ХС-3</b>	<b>0-0,06</b>	<b>III</b>	<b>1,5 и &gt;</b>
<b>ТХС-1</b>	<b>0-0,5</b>		
<b>ТХС-2</b>	<b>0-0,7</b>		
<b>ТС</b>	<b>0-0,4</b>		

**Зерновой способ**

**2 – я группа реагентов pH >7**

**Растворы щелочей, карбонатов, плавиковая (HF) и фосфорная (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) кислоты**

**Механизм действия NaOH, HF и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

***Методы измерения в соответствии с ГОСТ и DIN 12122:***

**Кипячение в течение 3 часов в растворе**

**1nNaOH+1nNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

**Потери массы**

**I класс – до 75 мг/дм<sup>2</sup>**

**II класс – до 150 мг/дм<sup>2</sup>**

**III класс – выше 150 мг/дм<sup>2</sup>**

**Влияние химического состава**

# **СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

## **1. Основные и вспомогательные**

**а) основа стекла**

**б) красители, глушители, осветлители, ускорители, обесцвечиватели, восстановители, окислители.**

## **Основные материалы**

**2. Кремнезем – содержание в стекле от 100% до 55%**

**а) природные разновидности:**

**кристаллические – горный хрусталь, кварциты, кварцевые пески  
скрытокристаллические – кремень, халцедон, агат**

**аморфные – трепел, диатомит, опал**

**3. Кварцевые пески**

**состав: зерна кристаллического кварца**

**механические примеси**

**химические (пленки, твердые растворы)**

**вредные примеси – оксиды Fe, Ti, Cr, Mn, V**

**не вредные примеси  $Al_2O_3$ , CaO,  $Na_2O$  и др.**

## 4. Требования к пескам

а) содержание  $\text{SiO}_2 > 95\%$

б) минимум окрашивающих примесей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{FeO}$ ),  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

в) по содержанию  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %

оптическое стекло менее 0,01

хрусталь 0,01–0,015

техническое 0,03–0,07

оконное 0,05–0,15

тарное 0,05–0,25.

природные пески:  $\text{SiO}_2$  99,7–83,3,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,02–0,5,  $\text{TiO}_2$  0,01–0,4, примеси

г) сорта кварцевых песков (ГОСТ 2255)

### Обогащенные

сорт	содержание $\text{SiO}_2$	содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3$
ООВС-0,10В	99,9	до 0,01
ООВС-0,15–1	99,6–99,8	0,007–0,015
ВС-020-В	99,5–99,7	0,015–0,020
ВС-030-В	99,4–99,6	0,021–0,030
ВС	99,3–99,4	0,031–0,050

д) постоянство состава

$\text{SiO}_2$  0,15–0,5

$\text{Al}_2\text{O}_3$  0,05–0,5

е) содержание влаги

исходное – 5–7%

после сушки – до 0,5%



## **5. Обогащение песков**

**флотация**

**флотооттирка**

**промывка**

**химобработка кислотами**

**магнитная обработка**

## **6. Дисперсность**

**величина зерен 0,1–0,8 мм (не более 5%)**

**$\tau_{\text{варки}} \approx ; 0,1–0,4$  мм оптим**

**$B_2O_3$**

**$H_3BO_3$ ,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (бура)**

**$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$  (борат (а))**

**$P_2O_5$**

**соли  $H_3PO_4$  – суперфосфат**

**фосфаты аммония  $(NH_4)_3PO_4$**

**апатитовый концентрат**

**$Al_2O_3$**

**технический глинозем  $Al_2O_3$**

**гидроксид  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ , гибсит  $AlOОН$**

**полевые шпаты (Na, K, Ca)**

**пегматит (75% полевого шпата + 25%  $SiO_2$ )**

**каолин  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$**

**полевошпатовый концентрат (18–21%  $Al_2O_3$ )**

## Na<sub>2</sub>O

кальцинированная сода Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

кристаллическая сода Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 10H<sub>2</sub>O

сульфат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5–15% за счет соды)

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + C – премикс

## K<sub>2</sub>O

поташ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (кальцинированная и

кристаллическая · 2H<sub>2</sub>O)

селитра KNO<sub>3</sub>

содово-поташная смесь (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) – 95%

## Li<sub>2</sub>O

углекислый литий Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

минералы – сподумен, лепидолит

## CaO

карбонат CaCO<sub>3</sub> (известняк, мел, мрамор)

содержание CaO не менее 98%

## MgO

доломит CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub> (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не более 0,3%)

## BaO

соли бария BaCO<sub>3</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>

## ZnO

цинковые белила (более 96% ZnO)

## PbO

свинцовый глет PbO

свинцовый сурик Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

# Вспомогательные материалы

## Красители

**Соединения Co:**  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3$  0,1–0,5% – ярко-синяя окраска

**Соединения Cr:** бихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1–0,5% – зеленая окраска

**Соединения Mn:** пиролюзит (до 90%  $\text{MnO}_2$ );  $\text{KMnO}_4$

**Соединения Cu:**  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuO}$  (0,1–1%) голубая окраска.

$\text{Cu}_2\text{O}$  – бесцветная,  $\text{Cu}$  – темно-вишневая.

**Оксиды РЗЭ:**  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$

$\text{CeO}_2$  – желтый цвет,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  – золотисто-зеленый,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  – фиолетовый,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  – желтый.

## Глушители

Соединения тора и фосфора, иногда оксида  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sb}$

Криолит  $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ ;  $\text{CaF}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ;  $\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Апатитовый концентрат

## Осветлители

Селитра  $\text{K}$  и  $\text{Na}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{NH}_4$ ) $_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{CaF}_2$ .

## Обесцвечиватели

физические, химические, смешанные.

Окислители и восстановители

окислители: нитраты,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$

восстановители:  $\text{C}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

## Ускорители

фтористые соединения (0,5–1%  $\text{F}$ )

аммонийные соли,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$

# Требования к шихте

## 1. Кондиционность компонентов

отклонение по  $\text{SiO}_2$  0,2 %

## 2. Зерновой состав (равномерность)

песок 0,8 (d=2,6)

мел 1,1 (d=2,7)

доломит 0,9

сульфат 1,2

сода 1,1

полевой шпат 0,7 (d=2,5)

бой стекла (30–60 мм) до 20–30

## 3. Влажность 4–5%, температура 50–60 С (менее 35 – одноводн.) 10 $\text{H}_2\text{O}$

## 4. Точность взвешивания от 0,3% до 0,1 (0,01)%

## 5. Качество смешивания (однородность)

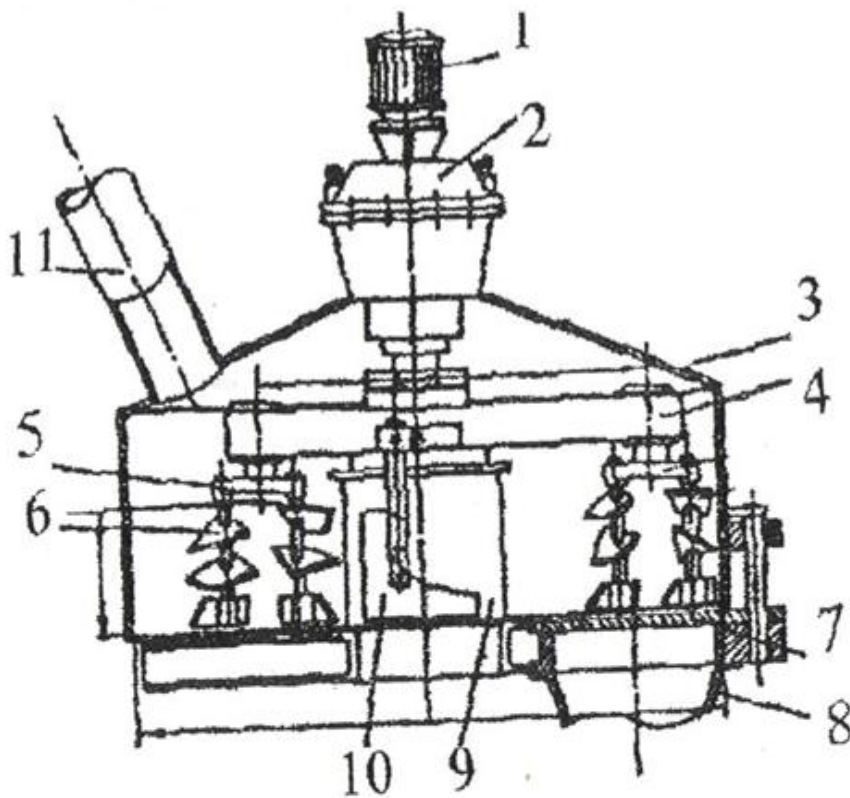
Контрольные пробы 1%

## 6. Содержание газов 15–20%

$\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_x$

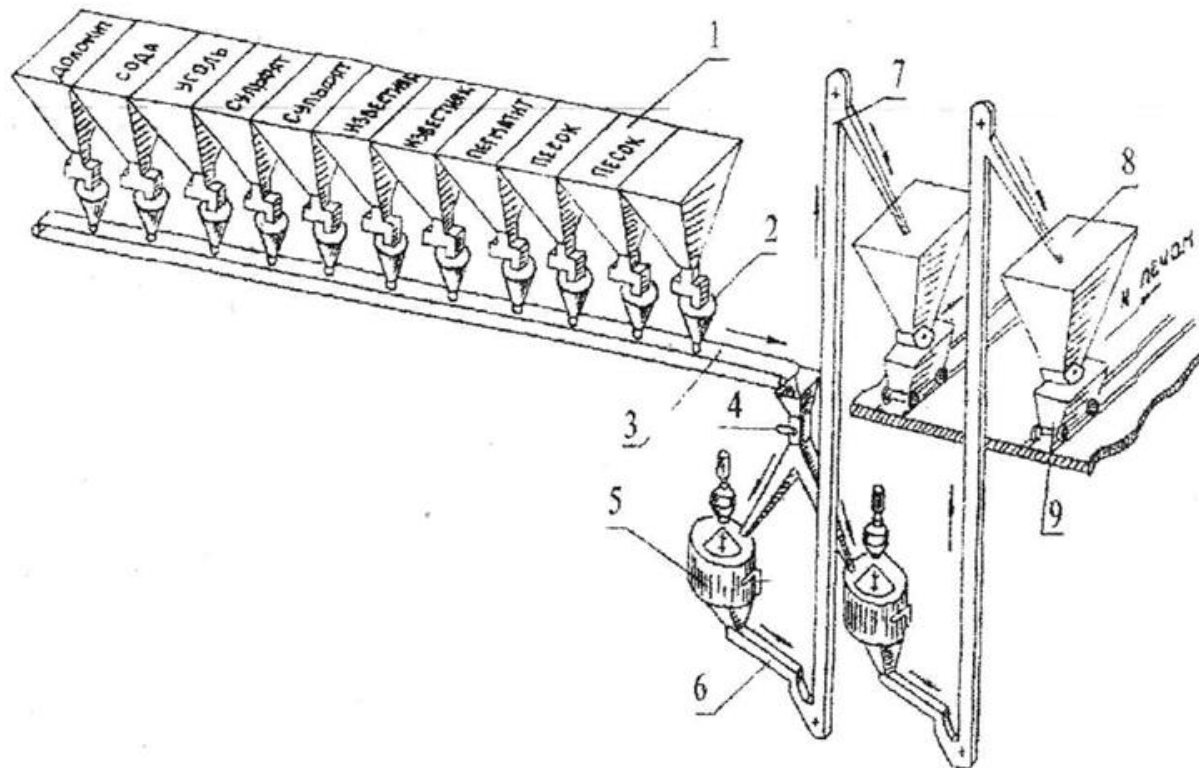
смешивание 4–5 мин.

# Смеситель для приготовления стекольной шихты



- 1 - электродвигатель; 2 - редуктор; 3 - корпус;  
4 - траверса; 5 - кронштейн поворота мешалок;  
6 - мешалки; 7 - разгрузочный затвор; 8 - выходное устройство;  
9 - внутренний стакан; 10 - наружная лопасть; 11 - загрузочное устройство

# Технологическая линия приготовления ШИХТЫ



1 - бункера сырья; 2 - дозатор; 3 - конвейер ленточный;

**Мощность сост. цехов (подготовительное – дозировочное – смеситель)**

**до 1000 т/сут (до 100, 100–300, 300–500, 500–800)**

## **Дополнительные методы подготовки**

### **Недостатки сыпучей шихты:**

**пыление, расслоение**

**Гранулирование**

**Тарельчатый гранулятор**

**вода + сил. На или NaOH 15–20 мм**

**Выше – производительность печи на 20–30%**

**теплопроводность выше**

**Брикетирование**

**Тонкое измельчение**

**Синтетическая шихта (соосаждение) гель  $\text{SiO}_2 + \text{P-P}$   
(нитраты, ацетаты, гидроксиды)**

**(без промежуточных осадков смешивание)**

**гель – последний**

**затем сушка (50–100 С)**

**прокаливание (500–800 С)**

**варка (снижение до 150–200 С). Например, кордиеритовый состав.**

### **Получение геля**

**$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SiO}_2, h\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (подкисление до pH=1)**

**Золь-гель метод**

**Высокая чистота (волок. оптич.)**

**нет плавления**

**новые стекла ( $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ )**

**1) ТЭОС  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$**

**Соли органических кислот**

**$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$**

**$\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$**

**$\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  и т.д.**

## **Этапы**

**1) гидролитическая конденсация**

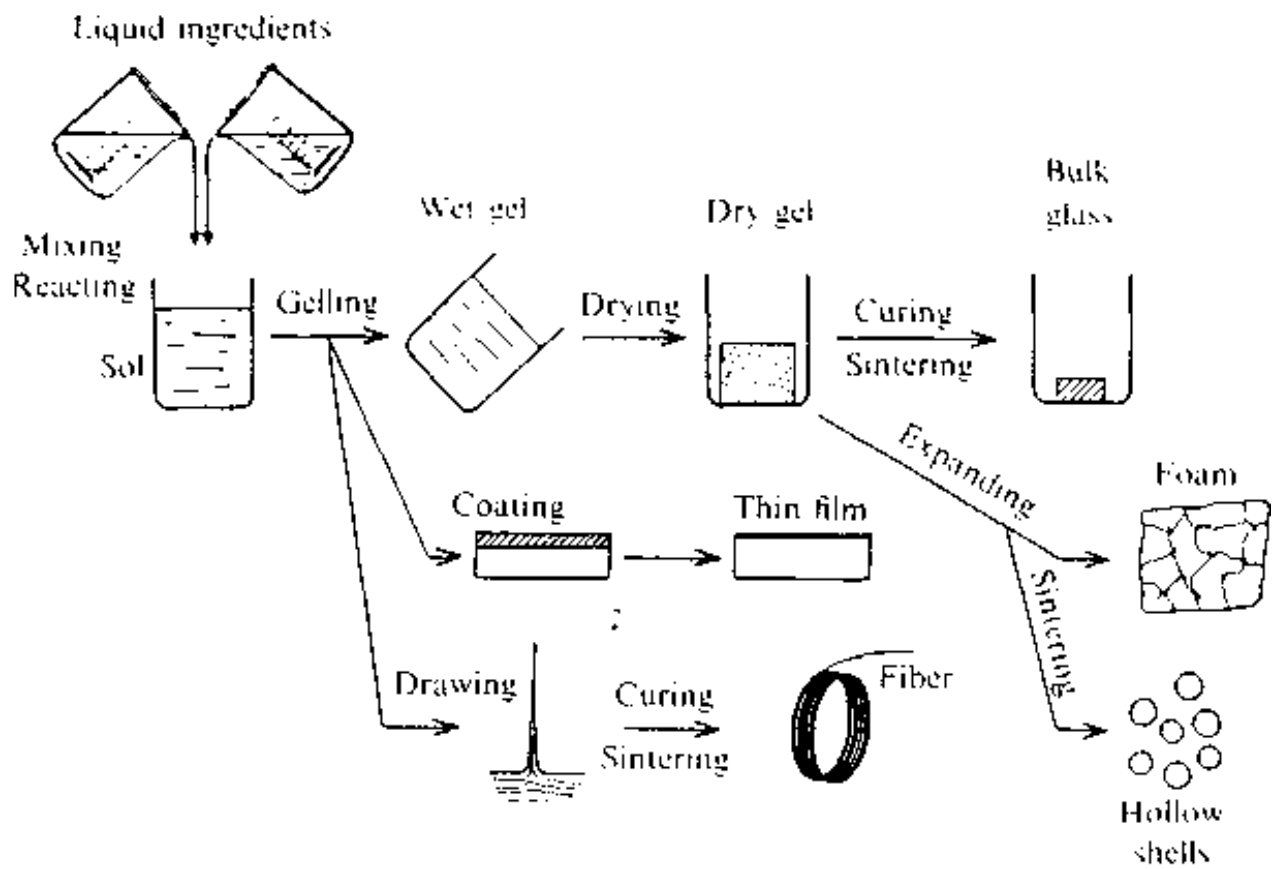
**2) гелеобразование**

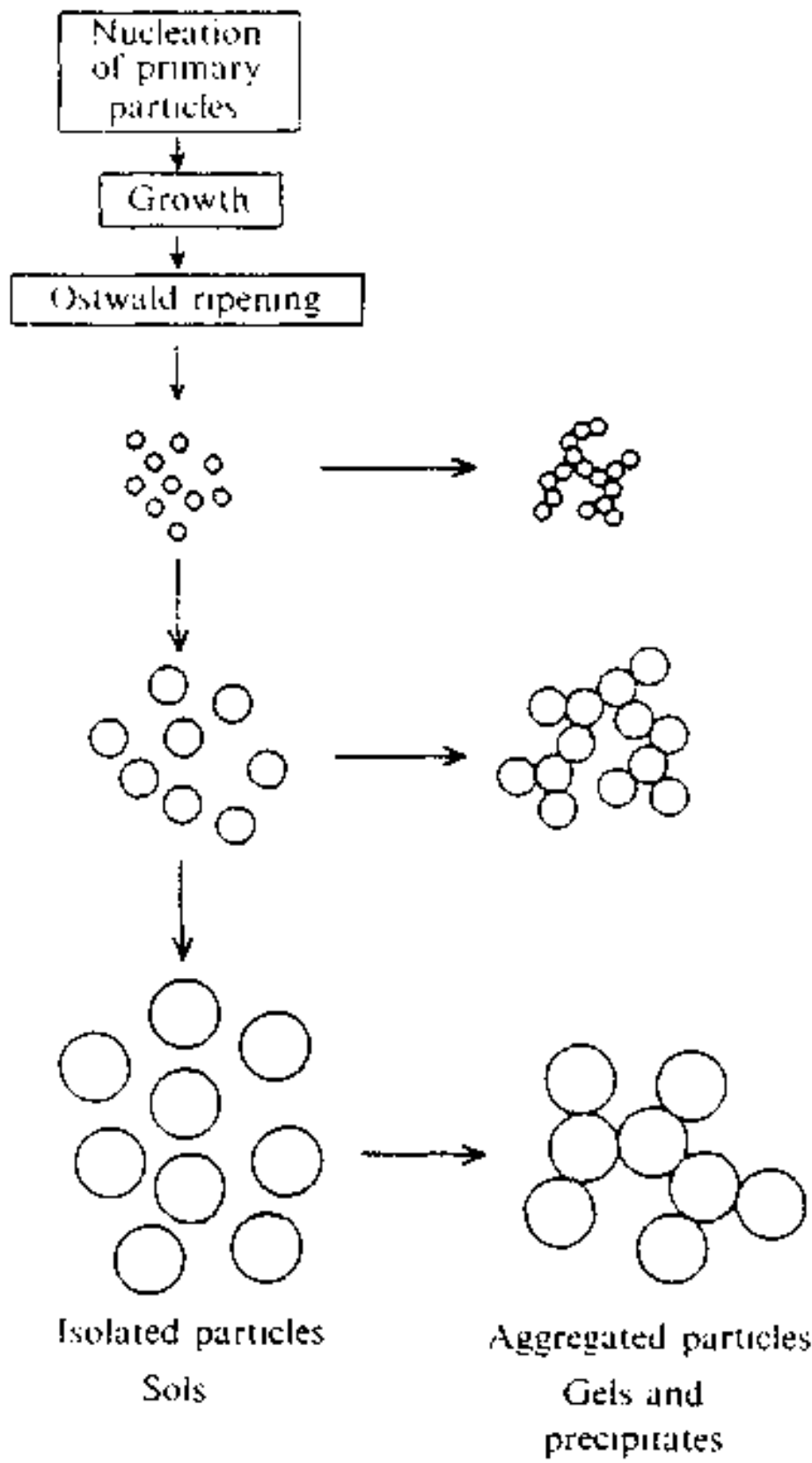
**3) сушка**

**4) термообработка**



# Золь-гель процесс





# Стекловарение

**Термический процесс перевода шихты в расплав**

**Физические процессы**

**Химические процессы**

**Этапы стекловарения**

## I Силикатообразование

**Процессы:**

**В шихте  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$**

**Двойные карбонаты – 300-350 С**

**и 350-500 С**

**Силикаты Na и Na-Ca – 550-750 С (до 1000 С)**

**Алюмосиликаты Na – 700 С**

**Жидкая фаза – 780 – 790 С**

**Силикаты Mg и Ca – 980 – 1150 С**

**Окончание стадии – 950 -1150 С**

**Полиморфные превращения**

## Процессы в шихте свинцового хрустала

**Разложение  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  – 400 – 600 С**

**Силикат калия – 500 – 800 С (слабо)**

**Силикат свинца – 500 – 700 С (слабо)**

**Плавление  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 896 С**

**Плавление  $\text{PbO}$  – 880 С**

**Взаимодействие  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{PbO} + \text{SiO}_2$  - 880 С (активно)**

## II Стеклообразование

Избыток  $\text{SiO}_2$  – 30 %

Основной процесс – растворение зерен  $\text{SiO}_2$

60 -70 % времени (лимитирующая стадия)

$$\tau = \sqrt[3]{r}$$

$$\tau = K (\eta/T)$$

Сравнительная тугоплавкость

$$\tau = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + 0.5\text{B}_2\text{O}_3 + 0.125 \text{PbO})$$

На продолжительность стадии стеклообразования влияют:

1 Свойства кварца зерен (форма, размер)

2 Свойства расплава

3 Температура (1150 – 1250 С –медленно, > 1500 С – быстро)

4 Перемешивание

Конец стадии – нет непроваренных частиц

## III Осветление (дегазация)

Состояние газов – растворенные, сваболные

Цель – удаление свободных газов

Источники газов:

-Химически связанные

- Газы пламенного пространства

- Адсорбированные газы.

Состав газов в пузырях :

$\text{CO}_2$  – 60 %

$\text{SO}_2$  – 30 %

$\text{O}_2$  – 2 %,  $\text{N}_2$  – 4 – 6 %

## Скорость подъема газовых пузырей

$$V = K \cdot r^2 (\rho_1 - \rho_2) / \eta$$

$$K = 1/3g$$

при  $\eta = 10 \text{ Па}\cdot\text{с}$  и  $r = 0,5 \text{ мм}$   $V = 50 \text{ см/ч}$

при и  $r = 0,1 \text{ мм}$   $V = 2 \text{ см/ч}$

## Действие осветлителей

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  – выделение газов при разложении (0,25 %)

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  - снижение поверхностного натяжения на границе газ – расплав (0,25 – 3 %)

$\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$  – возгонка (для тугоплавких стекол) 0,5- 1 %



Разложение при высокой температуре

## Характер газовой атмосферы

Окислительная -  $> 2 \%$   $\text{O}_2$

Нейтральная - 0%  $\text{CO}$

Восстановительная - 0,3 – 0,4 %  $\text{CO}$

## IV Гомогенизация

Идет одновременно с осветление

Цель – уменьшить неоднородность расплава (химическую и структурную)

## Причины неоднородности:

1 недостаточно однородная шихта

2 расслоение

3 сотовая структура расплава (сферические зоны растворения  $\text{SiO}_2$ )

## **Определение степени неоднородности**

**Гомогенности способствует:**

- 1 выделяющиеся газы**
- 2 повышение температуры**
- 3 снижение вязкости**
- 4 механическое перемешивание**
- 5 бурление**

## **V Студка**

**Завершающий этап – снижение температуры варки до температуры выработки ( на 200 – 400 С)**

**Условие – непрерывное медленное снижение температуры , постоянство давления в пламенном пространстве**

**Нарушение давления – вторичная мошка**

***Ускорение продолжительности:***

- 1 преграды по стекломассе (протоки, пережимы)**
- 2 ослабление конвекционных потоков**
- 3 преграды по пламенному пространству**

## **Варка стекла**

**Типы печей:**

- газовые (пламенные)**
- газозлектрические**
- высокочастотные**

**Газовые – горшковые и ванны непрерывного или периодического действия**

**Электрические – печи сопротивления (камерные)**

## **Характеристика печей:**

- производительность**
- КПД**
- съем с 1 м<sup>2</sup> отапливаемой части печи**
- характер газовой атмосферы**
- расход тепла на варку.**

**Производительность – до 1000 т / с**

**КПД горшковых печей – 6 – 8 %, ваннных 20 – 60 %, электрических 60 – 80 %.**

**Съем с 1 м<sup>2</sup> площади**

- горшковые – до 2000 кг / сутки**
- ваннные – до 3000 кг / сутки**

**Расход тепла на варку – 7000 – 8000 кДж/кг**

### **Варка в горшковых печах**

**Виды стекол – оптическое, художественное, цветное, техническое**

**Сосуды – 10 – 100 кг**

**Подготовка горшков – обжиг до 1000 – 1200 С (в отдельной печи)**

**Загрузка горшков в печь**

**Окончательный обжиг**

**Загрузка шихты**

**Провар**

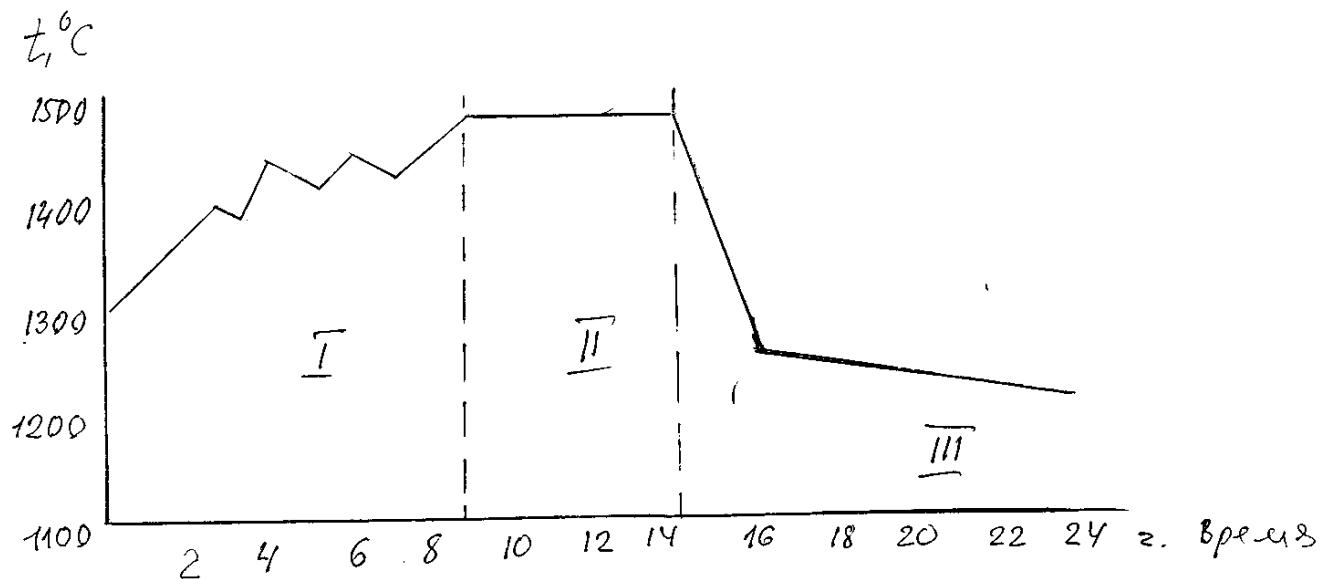
**Осветление**

**Перемешивание**

**Студка**

# Технология засыпки шихты, осветление, гомогенизация, режим осветления

## График варки сортовых стекол в горшковых печах



## Варка в ваннных печах

Ваннные печи непрерывного действия - все процессы на поверхности расплава

Движущая сила – разность уровней стекломассы

Теплообменные процессы при проваре:

- передача лучистой энергии от газов и кладки
- конвективный перенос тепла от факела к шихте
- теплопередача в слое шихты
- передача тепла от расплава к шихте

Схема подачи шихты – грядами 150 – 250 мм



**Все процессы – на поверхности куч шихты**

**Причина движения - разность уровней**

**Подача шихты – грядами 150 – 250 м**

**Схема направления**



**Образование варочной пены**

**Максимальная скорость варки при узком интервале размеров зерен песка**

**Особенности варки:**

- Одновременное совмещение всех стадий
- Сосредоточение всех процессов в поверхностных слоях
- Перемещение куч шихты в зону высоких температур

**Последовательность этапов по длине печи:**

- Зона шихты – спек и расплав
- Зона пены (40-50 % по площади)
- Зона осветления (выделение пузырей)
- Зеркальная часть

**Технологические режимы**

**загрузки**

**тепловой**

**температурный**

**гидравлический**

**Загрузка шихты – шихта + стеклобой (15-20 %)**

- Раздельно
- Совместно

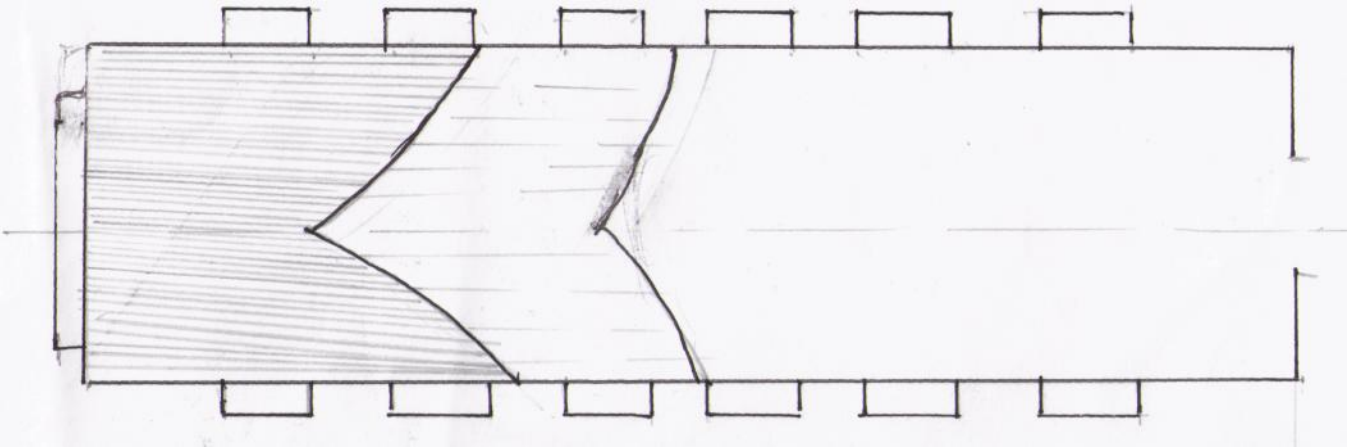
**При 1300 – 1400 °С**

**Тепловой режим – общий расход тепла и тепловая нагрузка по зонам**

**Максимальная температура – 1580 10 °С**

**Максимальный расход тепла в зоне варки – 75 – 80 %**

**Распределение тепла по горелкам**

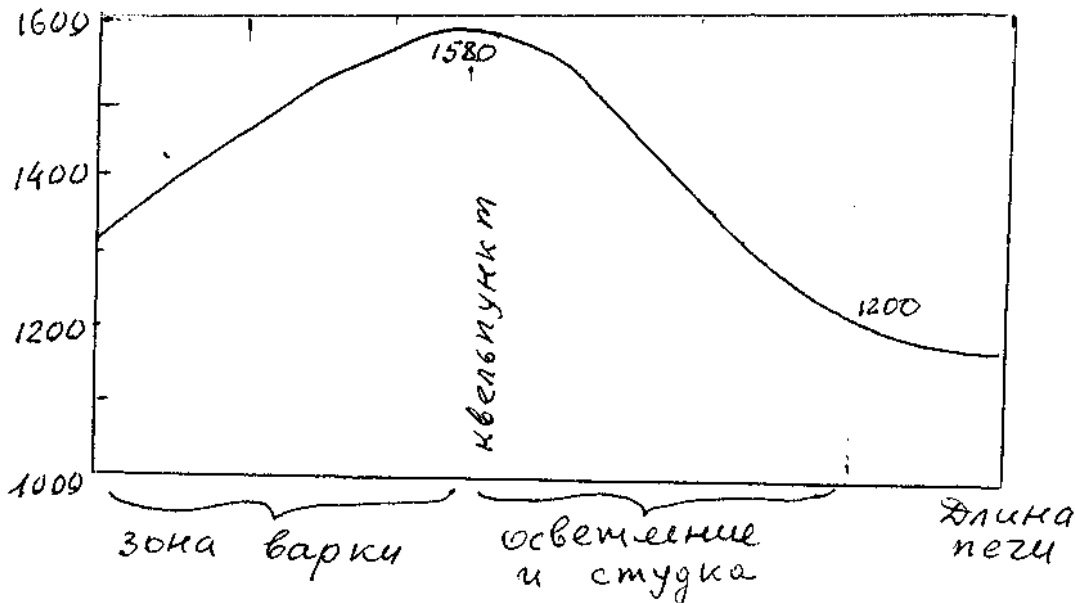


**Расход топлива на 2 первые горелки – 40 %**

**Четкая граница зоны варки и пены**

**Длина зоны варки – 50 %**

**Температурный режим**

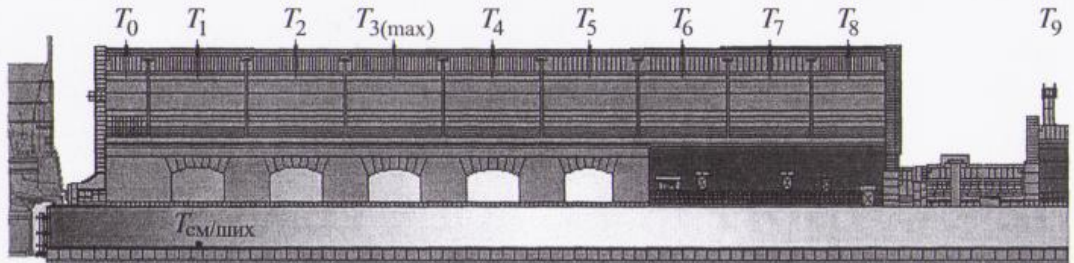


**Значение квельпункта**

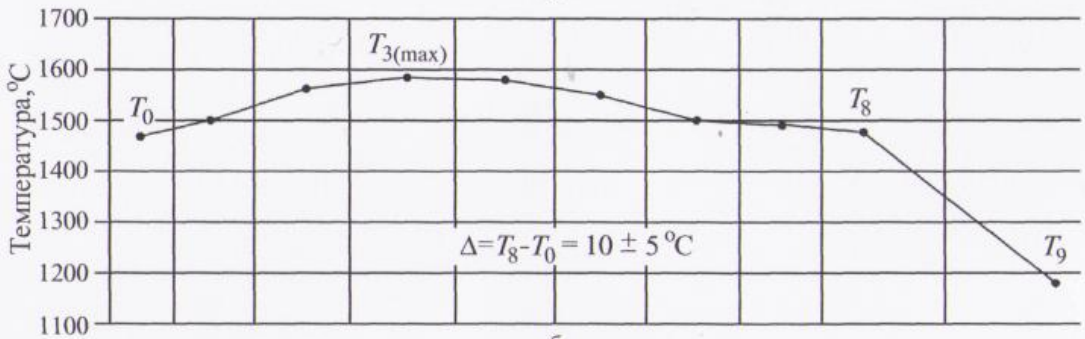
**Конвекционные потоки**

**Снижение температуры после квельпункта 6-15 °С/мин**

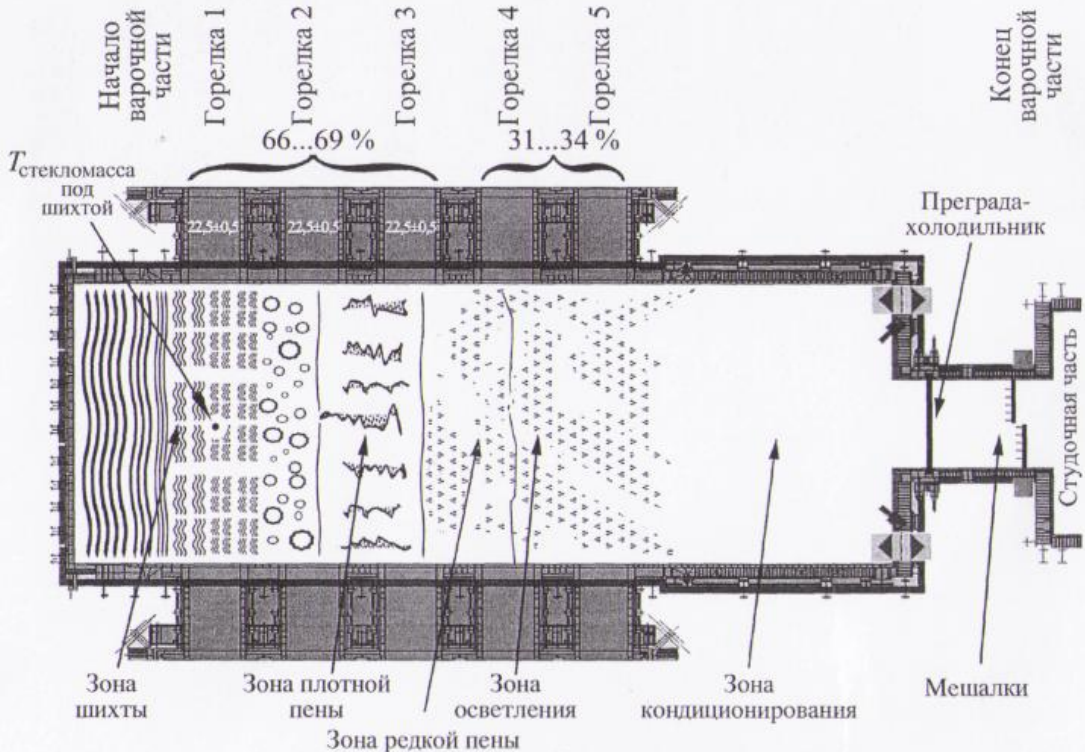
# Схема контроля теплового и теплотехнических режимов стекловаренной печи для производства флоат-стекла

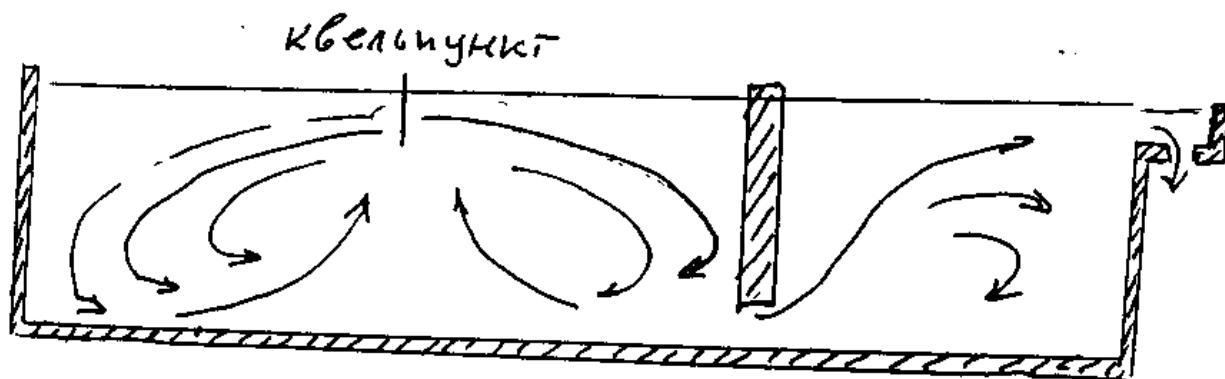


a



б





Удельный съем стекломассы при 1400 – 1500 °С – рост на 8 % каждые 10 °С

Статистическая формула Шарпа

$$T = 140 + 6571 Q / F$$

где T – температура в печи

Q – съем стекломассы, т/сутки

F – площадь варочной части, м<sup>2</sup>

## Теоретический расход тепла на стекловарение

Тип стекла	Расход тепла	
	кДж/кг	Ккал/кг
Листовое стекло с 28 % боя	2800-3072	670-735
Шихта без боя	2788	667
Листовое стекло с 5 % сульфата натрия, 22- 33 % боя	2508-836	600 20
Бой листового стекла	1755-2000	420 - 480

## Гидравлический режим (газовый)

От соотношения расходов газов, введенных в печь и эвакуированных из нее газов зависит уровень давления в газовой полости печи

Наиболее эффективно с максимальным излучением от факела, процесс горения протекает при коэффициентах избытка воздуха 1.05 – 1.1. Несколько возрастает коэффициент избытка воздуха в зоне открытого зеркала печи (окислительная среда), поэтому средний коэффициент избытка воздуха выше оптимального.

### Коэффициент избытка воздуха

№ горелки	1	2	3	4	5	5	7	В средн ем
Коэф фици ент избы тка возду ха	1,0-1,35	1,0-1,25	1,05-1,25	1,05-1,25	1,3-1,5	1,4-1,8	1,4-2,0	1,2-1,8

## Необходимо соблюдать постоянство

- Уровня стекломассы
- Суточного съема
- Соотношения шихта : бой
- Давление в печи
- Разряжение в регенераторе
- Температура во всех точках
- Параметры материального баланса (суточный съем стекломассы)
- Соотношение топливо – воздух

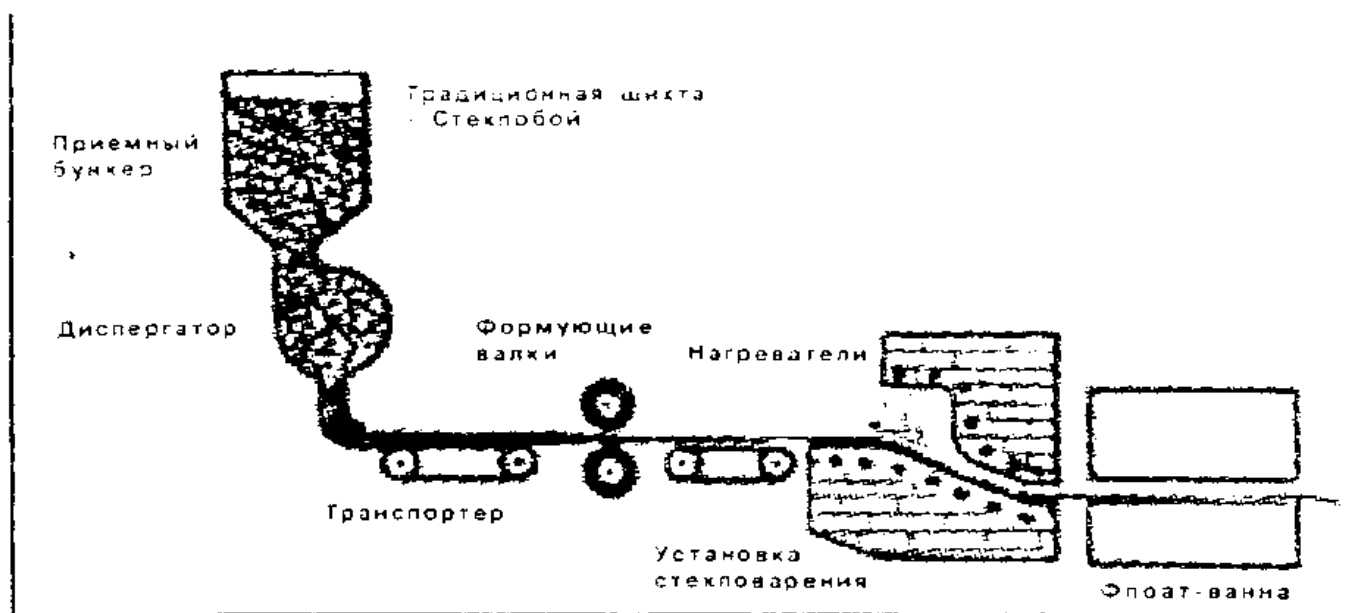
## Технология тонкослойной варки

Включает помол шихты до 5 мм (струйная мельница или диспергатор), уплотнение, варка в тонком слое

Время варки – 1 час

Температура – ниже на 100 – 150 С

Снижение энергозатрат на поддержание температуры расплава



# **Особенности варки цветных стекол**

**Изменение теплопрозрачности**

**Влияние  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$**

**Теплопоглощение  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$**

**Влияние степени окисления:**

**$\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  – окисляют  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^0$  –  
восстановительная**

**$\text{PbO} \rightarrow \text{Pb}$  - окислительная**

## **Варка специальных составов**

**Халькогенидные – летучесть, чувствительность к к  
кислороду**

**Сухая инертная атмосфера**

**Плавка в кварцевой трубке, быстрое охлаждение**

## **Галогенидные**

**$\text{BeF}_2$  – яд., стекло – гигроскопично – 50 %  $\text{BeF}_2 + \text{AlF}_3$ ,  
 $\text{CaF}_2$  и др.**

**Варка – вначале кислородная, затем  $\text{N}_2$  и  $\text{Ar}$**

**Сырье –  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$**

**$(\text{NH}_4)\text{HBeF}_4$**

## **Металлические**

**Пример  $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{B} - \text{P}$**

**Вакуум +He**

**Скоростное охлаждение – 10 С/секунду**

**Волокна, фольга**

# Пороки стекломассы

Инородные включения (нарушение однородности)

Типы:

Газовые

Стекловидные

Кристаллические

Требования к стеклам – оптическим, сортовым, листовым

Газовые

Размер (доли мм до  $> 1$  мм), цвет, форма

$< 0,8$  мм – мошка

Форма – сферические, овальные, нитевидные

Цвет – прозрачные, матовые

Источники:

Первичные (разложение, адсорбция, неполное осветление)

Вторичные (мошка)

Металлическое железо (углерод)

Стекловидные

Свили и шлиры

Свили - поверхностные и внутренние (неоднородность шихты, коррозия огнеупоров)

Растворимость свилей кремнеземистых и глиноземистых

Шлиры – капли со свода



# **Кристаллические**

**Твердые (камни)**

**Кристаллы стекломассы**

**Частицы огнеупоров**

**Непровар**

**Тридимит, кристобалит, девитрит, волластонит**

**Тформования > Ткристаллизации на 25 – 30 С**

**Из огнеупоров**

**Бакоровые**

**Шамотные**

**Динасовые**

**Непровар**

**«Черные» точки**

**Хромиты**