

AKADEMIA GÓRNICZO – HUTNICZA

im. Stanisława Staszica

**WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI
KATEDRA TECHNOLOGII SZKŁA I POWŁOK AMORFICZNYCH**



ROZPRAWA DOKTORSKA

**USZLACHETNIANIE POWIERZCHNI SZKŁA
NANOCZĄSTKAMI ZWIĄZKÓW GLINU**

MARCIN DRAJEWICZ

PROMOTOR PRACY:

PROF. DR HAB. INŻ. JAN WASYLAK

KRAKÓW 2008

Składam serdeczne podziękowania Panu Profesorowi Janowi Wasylakowi za pomoc w realizacji pracy i cenne wskazówki przy nadaniu tej pracy ostatecznego kształtu.

Dziękuję serdecznie pracownikom Katedry Technologii Szkła i Powłok Amorficznych za pomoc i wsparcie.

Dziękuję osobom, które uczestniczyły w wykonywanych przeze mnie badaniach:

*dr inż. Janowi Sidorowi
dr inż. Elżbiecie Pamule
mgr Barbarze Trybalskiej
dr Januszowi Jaglarzowi
oraz*

*Instytutowi Szkła i Ceramiki w Krakowie
Hucie Szkła Stolze w Częstochowie*

CZEŚĆ LITERATUROWA

Spis treści

Wprowadzenie	4
CZĘŚĆ LITERATUROWA	
1. Nanotechnologia	7
1.1 Otrzymywanie materiałów manometrycznych.....	9
1.1.1 Techniki wytwarzania top – down.....	10
1.1.2 Techniki wytwarzania bottom – up.....	11
2. Strukturalny model szkieł sodowo – wapniowo – krzemianowych.	14
2.1 Fizykochemiczne właściwości powierzchni szkła.....	16
2.2 Chemiczna odporność szkła.....	18
2.2.1 Chemiczna odporność szkła na działanie wody.....	19
2.2.2 Chemiczna odporność szkła na działanie kwasów.....	19
2.2.3 Chemiczna odporność szkła na działanie zasad.....	20
2.2.4 Chemiczna odporność szkła na wietrzenie.....	21
2.3 Wytrzymałość mechaniczna szkła.....	22
2.3.1 Wytrzymałość na zginanie.....	24
2.3.2 Wytrzymałość na dynamiczne zginanie.....	25
2.3.3 Kruchość.....	26
2.3.4 Twardość.....	26
3. Modyfikacja powierzchni szkła	28
3.1 Termiczne wzmacnianie szkła.....	28
3.2 Trawienie chemiczne.....	30
3.3 Wymiana jonowa w stopionych solach.....	31
3.4 Uszlachetnianie szkła na gorąco.....	37
3.5 Uszlachetnianie $AlCl_3$ powierzchni szkła.....	38
3.6 Uszlachetnianie szkła na zimno.....	39
3.7 Modyfikacja powierzchni szkła przez obróbkę wodnym roztworem mocznika.....	40
Podsumowanie	42
Teza pracy	42
Cel pracy	42
Zakres pracy	43

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4. Charakterystyka i preparatyka nanocząstek związków glinu.....	44
4.1 Charakterystyka związków glinu.....	44
4.2 Przygotowanie nanocząstek związków glinu.....	45
4.2.1 Metodyka prowadzenia badań.....	45
4.2.2 Wyniki analizy ziarnowej.....	46
4.3 Określenie parametrów techniczno – technologicznych procesu uszlachetniania nanocząstkami związków glinu.....	48
4.3.1 Metodyka prowadzenia badań.....	48
4.3.2 Wyniki pomiarów.....	48
5. Badanie struktury powierzchni szkieł sodowo - wapniowo – krzemianowych	51
5.1 Metodyka prowadzenia badań.....	51
5.2 Wyniki obserwacji mikroskopowych wraz z analizą EDAX.....	53
5.3 Wyniki mikroskopii sił atomowych AFM.....	55
5.4 Wyniki rezonansu magnetycznego NMR.....	56
5.5 Wyniki rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej XPS.....	57
5.6 Wyniki elipsometrii.....	59
6. Badanie właściwości fizykochemicznych szkieł uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.....	60
6.1 Badanie odporności hydrolitycznej szkła.....	60
6.1.1 Metodyka badań.....	60
6.1.2 Wyniki odporności hydrolitycznej.....	61
6.2 Badanie mikrotwardości.....	64
6.2.1 Metodyka badań.....	64
6.2.2 Wyniki mikrotwardości.....	66
6.3 Badanie wytrzymałości na zginanie poprzeczne.....	74
6.3.1 Metodyka badań.....	74
6.3.2 Wyniki wytrzymałości na zginanie poprzeczne.....	75
6.4 Badanie wytrzymałości na dynamiczne zginanie (udarność).....	80
6.4.1 Metodyka badań.....	81
6.4.2 Wyniki wytrzymałości na dynamiczne zginanie.....	82
6.5 Badanie spektrofotometryczne.....	87
6.5.1 Metodyka badań.....	88

6.5.2 Wyniki badań transmisji światła.....	88
6.6 Badania elastooptyczne naprężeń w szkle.....	89
6.6.1 Wyniki badań elastooptycznych.....	89
Podsumowanie.....	92
Wnioski.....	94
Spis literatury cytowanej.....	95
Indeks rysunków.....	99
Indeks tabel.....	102
Załącznik 1.....	104

Wprowadzenie

Specyficzną cechą nieorganicznych szkieł tlenkowych jest występująca zarówno w strukturze jak i w składzie chemicznym różnica pomiędzy warstwami powierzchniowymi a wnętrzem szkła. Zjawisko to powiązane jest ze zmianą powierzchni szkła tuż po jego otrzymaniu pod wpływem czynników atmosferycznych, w wyniku działania których powstaje cienka warstwa powierzchniowa o innym składzie chemicznym i innych właściwościach fizycznych od pozostałej masy szkła. Hydroliza powoduje, że na powierzchni szkieł tlenkowych powstaje cienka błonka o grubości od 10 do 350Å w zależności od rodzaju szkła. Struktura warstwy powierzchniowej szkła może się także zmieniać w wyniku dyfuzji jonów z warstw wewnętrznych na powierzchnię, podczas procesu otrzymywania i technicznej obróbki szkła jak również w wyniku wymiany jonowej wykorzystywanej do poprawy parametrów wytrzymałościowych lub też odporności termicznej szkła.

W wielu szklach na skutek niedoskonałego prowadzenia technologicznego procesu topienia mogą powstawać krystaliczne zarodki lub krystality na powierzchni szkła wywołujące wewnętrzne naprężenia lokalne, które na granicy mikrokrystalitów mogą tworzyć mikroszczeliny, stanowiące typowe defekty struktury. Defekty te z czasem mogą powodować zakłócenia rzeczywistej struktury szkła.

Do defektów struktury szkła można zaliczyć mikroszczeliny w sieci, zaburzenia struktury wywołane obecnością obcych atomów, rozerwane łańcuchy lub sieci, miejscowe uporządkowanie atomowe bądź molekularne. Obecność na powierzchni jak również we wnętrzu szkła submikroskopowych szczelin i defektów stanowiących źródła koncentracji naprężeń jest główną przyczyną niskiej wytrzymałości mechanicznej szkieł. Wpływ wad powierzchniowych jest tak znaczący, że twierdzi się, iż o wielu właściwościach, a przede wszystkim o wytrzymałości mechanicznej szkła decyduje stan jego powierzchni.

Powierzchnia szkła narażona jest na działanie czynników środowiskowych, które po pewnym czasie powodują wystąpienie różnic pomiędzy warstwą powierzchniową szkła a jego wnętrzem. Istotny wpływ na powierzchnię szkła ma woda oraz gazy zawarte w powietrzu (CO₂, SO₂). Nie bez znaczenia pozostaje również mechaniczne działanie na powierzchnię szkła różnego rodzaju drobin i pyłów o różnym stopniu twardości, jak również pH oddziaływującego środowiska. Wzrost agresywnego oddziaływania

atmosfery na powierzchnię szkła wywołują również naprężenia lokalne, obecność defektów w postaci szczelin i mikroszczelin oraz wady powierzchni szkła.

Oddziaływanie pomiędzy szkłem a wodą jest dość złożonym procesem zależnym od wielu czynników, m.in. od stanu skupienia wody (ciecz, para wodna) jak również ilości tlenu rozpuszczonego w wodzie, który w znacznym stopniu przyspiesza procesy korozyjne szkła. Dlatego też działanie wody pociąga za sobą zmiany w strukturze i mikrostrukturze powierzchni szkła jak również w jego wnętrzu.

Odmienny charakter ma proces zwany wietrzeniem. Działanie atmosfery powoduje zwietrzenie powierzchni szkła wskutek chemicznych zmian w szkłe, wywołanych działaniem wody, CO₂ i SO₂. W wyniku tej reakcji szkło wykazuje efekt iryzacji (żel krzemionkowy na powierzchni), a następnie opalescencji ze stopniowo narastającym białym nalotem, po czym powierzchnia pokrywa się galaretowatym osadem, a w końcu po jego wysuszeniu powierzchnia pokrywa się łuskami.

Obecność wilgoci w atmosferze i jej działanie korozyjne na powierzchnię szkła obniża jego wytrzymałość mechaniczną. Szczególnie negatywny wpływ wykazuje adsorpcja pierwszych warstw molekularnych. Mechanizm działania wilgoci nie jest do końca poznany i łączony jest z kilkoma zagadnieniami. Niektórzy autorzy wiążą ten proces z powierzchniowo aktywnym oddziaływaniem środowiska, który powoduje obniżenie powierzchniowej energii swobodnej i rozluźniające działanie wilgoci na ścianki mikroszczeliny; inni zakładają, że aktywne powierzchniowo środowisko zmienia jego parametry (np. energię aktywacji).

Dlatego też stan powierzchni wpływa w dużej mierze na właściwości szkła. Obecność powierzchniowych wad znacznie obniża wytrzymałość. Taki stan spowodował, że opracowano szereg metod, poprzez zastosowanie których dąży się do podwyższenia wytrzymałości mechanicznej szkła. Metody te ogólnie polegają na usunięciu wad powierzchniowych, zabezpieczeniu szkła przed ponownym uszkodzeniem, bądź też poddawaniu szkła układom naprężeń ściskających, zdolnych do przewyciężenia wpływu wad na wytrzymałość. Uzyskane w ten sposób szkła zyskują znacznie na wytrzymałości w porównaniu ze szklami nieobrobionymi.

W przypadku budowlanego szkła płaskiego, metody modyfikacji powierzchni dotyczą głównie zwiększenia wytrzymałości mechanicznej, ale również barwienia powierzchniowego, nanoszenia warstw modyfikujących różne właściwości szkła. Prowadzone badania mające na celu podwyższenie wytrzymałości szkła wykorzystują zarówno metody termiczne, chemiczne jak i elektrochemiczne.

Szkło wykazuje względnie wysoką wytrzymałość na ściskanie niż na rozrywanie czy zginanie. W związku z tym istnieje możliwość poddania powierzchni szkła działaniu naprężeń ściskających o odpowiedniej wartości, które w konsekwencji powodują podniesienie wytrzymałości. Wytworzenie w powierzchniowych warstwach szkła układu naprężeń ściskających jest podstawą metod dających możliwie wysoką wytrzymałość mechaniczną szkieł. Układ tak korzystnych naprężeń uzyskuje się różnymi sposobami (np. hartowanie, wymiana jonowa).

1. Nanotechnologia

Technologia obiektów o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu nanometrów, czyli nanotechnologia, jest dziedziną nauki relatywnie nową. Nanotechnologia jest dziedziną nauki intensywnie badaną i rozwijaną ze względu na możliwości zastosowania obiektów skali nano w większości obszarów działalności człowieka i życia codziennego. Nanotechnologia zajmuje się tworzeniem, badaniem, produkcją i zastosowaniem struktur, urządzeń i systemów poprzez kontrolowanie rozmiaru i kształtu obiektów w skali nanometrycznej [1].

Określenie nano pochodzi z języka greckiego i oznacza „karzeł”. Nanotechnologia jako pojęcie istnieje od niedawna. Termin nanotechnologia wszedł pod koniec lat siedemdziesiątych do powszechnego stosowania w słownictwie techniki, chociaż został użyty i zdefiniowany po raz pierwszy już w 1974 roku, przez Taniguchiego [2,3,4] jako objaśnienie możliwości inżynierii materiałów na poziomie nanometrów.

Początek nanonauki i nanotechnologii jako wyodrębnionych dziedzin nauki datuje się na rok 1954. Richard Feynman [1] wygłosił wizjonerski wykład, w którym mówił o tym, że prawa fizyczne ani żadne inne nie przemawiają za tym, że operowanie pojedynczymi atomami jest niemożliwe. Stwierdził jednocześnie, że jedyne ograniczenie to brak wystarczająco precyzyjnych urządzeń i technik. Milowymi krokami w rozwoju nauki i technologii nanoskali były dwa zdarzenia. W 1981 roku zespół naukowców IBM pod kierownictwem H. Rohrera i G. Binniga zbudował skaningowy mikroskop tunelowy (*scanning tunnelling microscope STM*, Nagroda Nobla w 1986 r.) [1]. Urządzenie to pozwala na precyzyjne badanie struktury materiałów jak i na operacje na nich z dokładnością do pojedynczych atomów. Odkrycie nowych materiałów takich jak fullereny (H. Kroto, Nagroda Nobla w 1996 r.) [1] i nanorurki węglowe (S. Iijima, NEC – Japonia, 1991 r.) [1] było znaczącym osiągnięciem w rozwoju nanotechnologii. Fullereny to alotropowa odmiana węgla, składająca się z kilkudziesięciu do ponad tysiąca atomów węgla, tworzących zamkniętą strukturę kulistą. Nanorurki to walcowate, zamknięte warstwy atomów o średnicy rzędu kilku nanometrów i długości nawet kilku centymetrów [5].

Materiały nanometryczne i cząstki nanometryczne wykazują właściwości, które w tych samych materiałach, ale w skali makro nie występują. Te unikalne cechy stanowią o właściwościach użytkowych produktów wytwarzanych przez nanotechnologie, których nie można by uzyskać przy zastosowaniu tradycyjnych materiałów.

Nanocząstki i nanomateriały zachowują właściwości fizykochemiczne charakterystyczne dla skali makro, a dodatkowo posiadają zespół oryginalnych cech, związanych z rozmiarem cząstek. Z jednej strony z racji wielkości podlegają one już nie tylko prawom fizyki klasycznej, ale są dla nich właściwe także zachowania opisywane przez fizykę kwantową. Wykazują cechy, zwłaszcza te elektryczne i optyczne, znacznie różne od materiałów w rozmiarach makrometrycznych. Dualizm charakteru nanocząstek stanowi jedną z największych zalet tego rodzaju obiektów, jak również pozwala na wykorzystanie niewielkich wymiarów nanocząstek jako ich charakterystycznej cechy w wielu dziedzinach [6].

Właściwością charakterystyczną nanocząstek jest także znacznie bardziej rozwinięta powierzchnia właściwa w porównaniu do tradycyjnych materiałów. Silnie rozwinięta powierzchnia właściwa niektórych nanocząstek i materiałów z nich zbudowanych decyduje między innymi o ich bardzo dobrych właściwościach adsorpcyjnych.

Nanomateriały w porównaniu do konwencjonalnych wykazują właściwości między innymi takie jak [6]:

- większa twardość (nanokrystaliczny nikiel jest równie twardy co utwardzana stal),
- większa wytrzymałość i występujący jednocześnie wzrost plastyczności, odwrotnie niż ma to miejsce w materiałach tradycyjnych; w przypadku niektórych nanomateriałów ceramicznych ma się do czynienia ze zjawiskiem tzw. superplastyczności, materiały te mogą ulegać odkształceniom plastycznym nawet do 250%(np. nanokrystaliczny krzem jest znacznie bardziej wytrzymały na rozciąganie niż stal),
- większa odporność na pęcznienie, co pozwala na wytwarzanie materiałów do stosowania w najwyższych temperaturach (np. nanometryczny węgiel krzemu),
- właściwości ślizgowe (np. nanometryczne polimery stosowane jako części maszyn nie wymagające stosowania smarów),
- większa biokompatybilność biomateriałów nanometrycznych,
- oryginalne bądź wzmocnione zdolności adsorpcyjne i absorpcyjne (między innymi w stosunku do wodoru), a także unikalne właściwości magnetyczne wykorzystywane do gromadzenia informacji w elektronice i informatyce,
- większa odporność chemiczna (np. azotki metali przejściowych);

- większa hydrofilowość niektórych nanomateriałów, zwana superhydrofilowością, polegająca na obniżeniu kąta zwilżania powierzchni materiału przez wodę do około 1° (nanometryczny ditlenek tytanu).

1.1 Otrzymywanie materiałów nanometrycznych

Nanotechnologia jest technologią nowych możliwości, to znaczy, że tworzy podstawy dla rozwoju innych technologii. Znajduje wiele różnych zastosowań i jest wykorzystywana w różnych dziedzinach. Dobrym przykładem tego jest technologia otrzymywania ultra cienkich warstw. W obrębie zainteresowań nanotechnologii znajduje się również technologia bardzo drobnych proszków, z wykluczeniem jednak materiałów gruboziarnistych lub o niekontrolowanej wielkości ziarna. Nanocząstki są punktem początkowym dla wielu nanostrukturalnych materiałów i urządzeń. Dlatego też ich synteza jest ważną częścią składową szybko rosnących wymagań naukowców zajmujących się nanonauką i inżynierią. Nanocząstki mogą być wytwarzane wieloma metodami. W nanotechnologii wyróżnia się dwie techniki wytwarzania nanocząstek, tzw. top – down i bottom – up. Różnią się one między sobą kierunkiem działań (tabela 1). Pierwsza z technik polega na rozdrabnianiu materiału do bardzo drobnej postaci. Metoda bottom – up oznacza otrzymywanie większych struktur z pojedynczych atomów czy cząstek. Obecnie pracuje się również nad połączeniem obu podejść i sugeruje się, że metody połączone stanowiąc będą przyszłość technik nanotechnologii [6, 7, 8].

Tabela 1.1.1. Przykłady metod stosowanych do otrzymywania nanomateriałów [6].

Technika wytwarzania top – down	Technika wytwarzania bottom – up
Procesy mechaniczne: np. mielenie, cięcie	Procesy chemicznej syntezy nanomateriałów
Litografia	Procesy niewymuszonej samoorganizacji
Techniki ultraprecyzyjne	Procesy wymuszonej samoorganizacji

1.1.1 Techniki wytwarzania top - down

- Rozdrabnianie jest najczęściej stosowanym sposobem otrzymywania nanoproszków. Proces polega na redukcji rozmiarów ziarn wyjściowego materiału. Zachodzi to pod działaniem zewnętrznych sił, które prowadzą do powstania w tych ziarnach naprężeń przekraczających ich wytrzymałość mechaniczną. Metody rozdrabniania dają produkt bardziej masowy niż w przypadku metod chemicznych, jednak metody chemiczne pozwalają uzyskać proszki lepszej jakości, która wyraża się lepszą homogenizacją chemiczną, ponadto cząstki tych proszków są mniejsze i charakteryzują się mniejszym zróżnicowaniem rozmiarów [9, 10].

Niemal każdy typ młyna pozwala rozdrabniać materiały zarówno w środowisku cieczy (najczęściej wody lub alkoholu) jak i na sucho. Porównanie cech obu sposobów prowadzenia procesu uwidacznia poniższe zestawienie:

Mielenie na mokro:

- mniejsze zużycie energii,
- większe zużycie młyników,
- konieczność usuwania cieczy (prasy filtracyjne, suszarnie),
- w przypadku krótkich czasów mielenia lepsza homogenizacja,
- brak pyłu,
- duże zużycie wody.

Mielenie na sucho:

- większe zużycie energii,
- małe zużycie młyników,
- oszczędność kosztów inwestycyjnych i kosztów energii związanych z usuwaniem cieczy,
- gorsza homogenizacja,
- konieczność stosowania instalacji odpylającej,
- oszczędność wody.

Aglomerowanie się proszków silnie hamuje proces mielenia na sucho, gdyż utrudnia przekazywanie energii młyników do ziarn. Jest to dobrze widoczne, gdy wielkość ziarn proszków spada poniżej ok. 5 μm . Dodatek środków powierzchniowo czynnych przeciwdziała temu niekorzystnemu zjawisku. Lista substancji powierzchniowo czynnych stosowanych w mieleniu obejmuje wiele związków, a wśród nich: glikole i

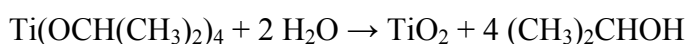
alkohole, niektóre ketony (np. aceton), trietanolaminę, lignosulfoniany wapnia, mydła naftenowe, kwas oleinowy i inne. Wielkość ich dodatku zwykle nie przekracza 0,3%. Miarą efektywności działania środków powierzchniowo czynnych w praktyce jest wzrost o 10 – 50% wydajności urządzeń mielących. Ponadto proszki mielone w obecności środków powierzchniowo czynnych charakteryzują się węższym rozkładem wielkości ziarn [9].

- Litografia jako technika otrzymywania bardzo małych obiektów stosowana jest obecnie przede wszystkim w elektronice do produkcji elementów elektronicznych takich jak układy scalone. Litografia w nanotechnologii opiera się na podobnych zasadach jak ta w sztukach malarskich. Techniki litograficzne prowadzone są w dwóch podstawowych etapach:
 - stworzenie w danym materiale wzoru, poprzez na przykład działanie promieniami światła o danej długości, wiązką jonów czy elektronów; działanie wymienionymi czynnikami skutkuje powstaniem zmian w materiale [11],
 - trawienie w kwasie i osadzanie mające na celu usunięcie zmienionego materiału lub nadbudowanie się innego materiału na zmienionym w pierwszym etapie, stanowiącym swego rodzaju wzór.
- Do grupy technik ultraprecyzyjnych zalicza się między innymi skrawanie, trawienie, szlifowanie obiektów z precyzją nanometryczną.

1.1.2 Techniki wytwarzania bottom - up

- Chemiczna synteza materiałów o rozmiarach nanometrycznych zawiera szereg metod, które można podzielić na 2 podgrupy:
 - metody chemicznej syntezy w fazie ciekłej (między innymi metody zol-żel, metody strąceniowe);
 - metody chemicznej syntezy w fazie gazowej.Wśród metod prowadzonych w fazie ciekłej największe znaczenie mają powszechnie stosowane metody zol – żel, do zalet których zalicza się przede wszystkim czystość otrzymywanych produktów, różnorodność form otrzymywanych produktów, prostotę procesu wytwarzania, a także możliwość otrzymywania produktów o precyzyjnie określonych właściwościach, ze względu na to, że procesem wytwarzania można skutecznie sterować. Metody zol – żel powszechnie wykorzystywane są do otrzymywania głównie nanometrycznych tlenków metali

przejściowych (np. TiO_2 , ZnO), a także niektórych nanometrycznych materiałów. Istotą metody zol – żel jest utworzenie, zazwyczaj na drodze hydrolizy a następnie polikondensacji zolu soli danego związku. Zol poddawany jest następnie obróbce termicznej w celu otrzymania czystego związku i usunięcie produktów ubocznych reakcji hydrolizy i polikondensacji [12, 13]. Takie prowadzenie procesu pozwala na otrzymanie bardzo cienkich warstw związków (nawet jednoatomowych warstw) bezpośrednio na danych powierzchniach, bez konieczności prowadzenia skomplikowanego procesu osadzania. Jako przykład otrzymywania związku nanometrycznego metodą zol – żel przedstawić można wytworzenie ditlenku tytanu w reakcji hydrolizy tetraizopropylu tytanu [12, 14]:

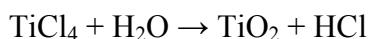


(Tetraizopropyl tytanu + woda \rightarrow ditlenek tytanu + alkohol izopropylowy)

Otrzymywanie ditlenku tytanu obejmuje trzy etapy:

- Otrzymanie zolu – sól organiczna tytanu (np. tetraizopropyl tytanu) zostaje poddana powolnej hydrolizie, w wyniku czego tworzy się zol ditlenku tytanu;
- Przemiana zolu w żel – zol pozostawiony zostaje na okres około kilkunastu godzin, w tym czasie zachodzi przemiana zolu w żel (złożony proces żelowania, oparty na kondensacji i polimeryzacji cząsteczek);
- Kalcynacja bądź suszenie otrzymanego żelu w podwyższonej temperaturze (około 500°C); w przypadku otrzymywania ditlenku tytanu usunięta zostaje część organiczna, stanowiąca swego rodzaju matrycę, a produkt ulega przekształceniu w formę końcową.

Do grupy metod prowadzonych w fazie ciekłej należą także techniki strąceniowe, dość powszechnie obecnie stosowane. Do jednej z najpopularniejszych należy metoda otrzymywania ditlenku tytanu z tetrachlorku tytanu [12, 14]:



Wytrącający się produkt poddawany jest kalcynacji bądź suszeniu.

Synteza w fazie gazowej obejmuje kilka metod, z czego największe znaczenie mają techniki chemicznego osadzania (chemical vapour deposition CVD) oraz pirolizy aerozolowej (spray pyrolysis deposition SPD). W metodzie CVD prekursor jest w fazie gazowej i synteza cząstek nanometrycznych zachodzi bezpośrednio z fazy gazowej [15]. Technika SPD jest podobna do chemicznego osadzania, różni się tym, że aerozol formowany jest z roztworu prekursora i наносzony jest na powierzchnię, gdzie zachodzi reakcja syntezy [16].

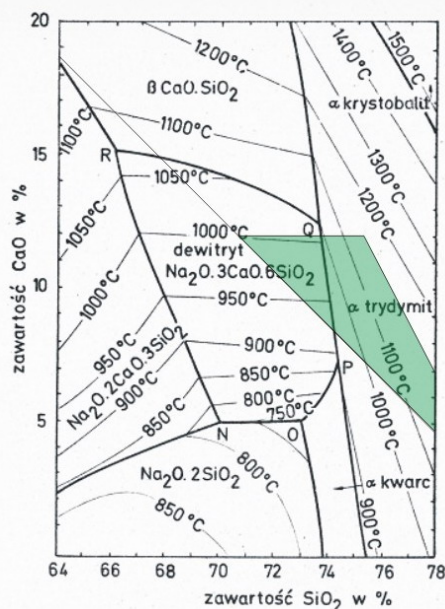
- Synteza nanomateriałów na zasadzie samoorganizacji polega na samorzutnym tworzeniu się struktur nanometrycznych z atomów bądź cząstek. W ten sposób powstają fullereny węglowe i nanorurki. Jest to szczególnie interesujące, gdyż powstające struktury wykazują duże uporządkowanie i jednorodność [17].
- Powstanie technik precyzyjnej kontroli substancji na poziomie pojedynczych atomów i cząstek (mikroskopy skali nano) daje tym samym możliwość tworzenia struktur z poszczególnych atomów i cząstek (molekularnych urządzeń i maszyn). Procesy te są nadal intensywnie badane, ze względu na duże możliwości, jakie daje ich opanowanie.

2. Strukturalny model szkieł sodowo – wapniowo - krzemianowych

Stan szklisty materii odpowiada stanowi przeobrażonej przechłodzonej cieczy. Charakteryzuje się bezładnie i przypadkowo rozmieszczonymi, ale zajmującymi stałe położenie atomami. Zbliżone do siebie zespoły atomów tworzą układy o strukturze podobnej do krystalicznej, lecz uporządkowanie to dotyczy jedynie bliskiego zasięgu. Z termodynamicznego punktu widzenia szkło nie mieści się w ustalonym podziale na trzy stany skupienia. Parametry stanu nie wyznaczają stanu szklistego – niezmienną pozostaje ilość stopni swobody przy przejściu masa szklana – szkło. Szkło nie znajduje się w stanie wewnętrznej równowagi, posiada nadmierny zapas energii swobodnej, jest pozornie trwałe [18, 19, 20].

Stanem termodynamicznie trwałym natomiast jest dla szkła odpowiednia substancja o budowie krystalicznej [18, 20]. Spośród wielu rodzajów szkieł przemysłowych, szkła sodowo – wapniowo - krzemianowe są najbardziej rozpowszechnione.

Skład powyższych szkieł mieści się w trójskładnikowym układzie $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ [19, 21]. Obszar składników chemicznych szkieł stosowanych w przemyśle przedstawiono na rys. 2.1, (zawartość Na_2O wynosi $100 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$).



Rys. 2.1 Fragment układu $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ w prostokątnym układzie współrzędnych [22].

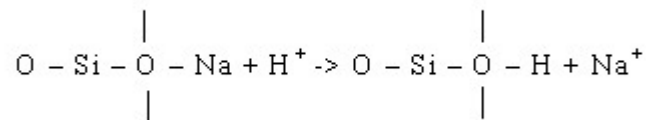
Opierając się o teorię nieuporządkowanej sieci przestrzennej, szkła sodowo – wapniowo - krzemianowego przedstawić można jako powiązane ze sobą układy

Do defektów struktury szkła można zaliczyć mikroszczeliny w sieci, zaburzenia struktury wywołane obecnością obcych atomów, rozerwane łańcuchy lub sieci, miejscowe uporządkowanie atomowe bądź molekularne. Obecność na powierzchni jak również we wnętrzu szkła submikroskopowych szczelin i defektów stanowiących źródła koncentracji naprężeń jest główną przyczyną niskiej wytrzymałości mechanicznej szkieł. Wpływ wad powierzchniowych jest tak znaczący, że twierdzi się, iż o wielu właściwościach, a przede wszystkim o wytrzymałości mechanicznej szkła decyduje stan jego powierzchni [22, 26, 28].

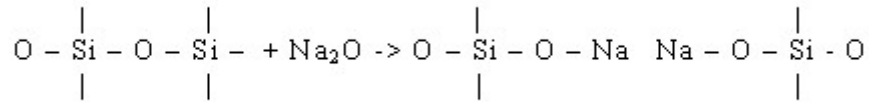
Powierzchnia szkła narażona jest na działanie czynników środowiskowych, które po pewnym czasie powodują wystąpienie różnic pomiędzy warstwą powierzchniową szkła a jego wnętrzem. Istotny wpływ na powierzchnię szkła ma woda oraz gazy zawarte w powietrzu (CO₂, SO₂). Nie bez znaczenia pozostaje również mechaniczne działanie na powierzchnię szkła różnego rodzaju drobin i pyłów o różnym stopniu twardości, jak również pH oddziaływującego środowiska. Wzrost agresywnego oddziaływania atmosfery na powierzchnię szkła wywołują również naprężenia lokalne, obecność defektów w postaci szczelin i mikroszczelin oraz wady powierzchni szkła.

Oddziaływanie pomiędzy szkłem a wodą jest dość złożonym procesem zależnym od wielu czynników, m.in. od stanu skupienia wody (ciecz, para wodna) jak również ilości tlenu rozpuszczonego w wodzie, który w znacznym stopniu przyspiesza procesy korozyjne szkła [29]. Dlatego też działanie wody pociąga za sobą zmiany w strukturze i mikrostrukturze powierzchni szkła jak również w jego wnętrzu.

Proces korozji chemicznej szkieł zachodzi według złożonego mechanizmu. Początkowo podobnie jak przy oddziaływaniu roztworów kwasów ma miejsce wymiana jonowa - Na⁺ - H⁺ (rys. 2.1.1) co prowadzi po pewnym czasie do wzrostu stężenia jonów Na⁺ i OH⁻ w wodzie (roztworze) powodując zmiany mechanizmu korozji na korozję alkaliczną, która trwa do chwili zmniejszenia stężeń jonów Na⁺ i OH⁻ (rys. 2.1.2) [30, 31].



Rys. 2.1.1 Schemat oddziaływania środowiska kwasowego na szkło.



Rys. 2.1.2 Schemat oddziaływania środowiska alkalicznego na szkło.

Odmienny charakter ma proces zwany wietrzeniem. Działanie atmosfery powoduje zwietrzenie powierzchni szkła wskutek chemicznych zmian w szkłe, wywołanych działaniem wody, CO₂ i SO₂. W wyniku tej reakcji szkło wykazuje efekt iryzacji (żel krzemionkowy na powierzchni) [32], a następnie opalescencji ze stopniowo narastającym białym nalotem (nakładają się wodorotlenki wskutek hydrolizy i hydratacji), po czym powierzchnia pokrywa się galaretowatym osadem, a w końcu po jego wysuszeniu powierzchnia pokrywa się łuskami [33].

Obecność wilgoci w atmosferze i jej działanie korozyjne na powierzchni szkła obniża jego wytrzymałość mechaniczną. Szczególnie negatywny wpływ wykazuje adsorpcja pierwszych warstw molekularnych [22]. Mechanizm działania wilgoci nie jest do końca poznany i łączony jest z kilkoma zagadnieniami. Niektórzy autorzy łączą ten proces z powierzchniowo aktywną działalnością środowiska, która powoduje obniżenie powierzchniowej energii swobodnej i rozluźniające działanie na ścianki mikroszczelin, inni zakładają, że aktywne powierzchniowo środowisko zmienia jego parametry (np. energię aktywacji) [34].

2.2 Odporność chemiczna szkła

Chemiczną odpornością nazywa się zdolność do przeciwstawienia się szkła niszczącemu działaniu środków chemicznych. Szkło, w porównaniu z innymi materiałami, odznacza się dużą odpornością na wpływy atmosferyczne i na działanie substancji chemicznych. Szklą, które mają duże zdolności hydratacyjne ulegają temu procesowi nie tylko na powierzchni ale również w obrębie struktury wewnętrznej [35]. Odporność chemiczna jest taką właściwością szkła, która uzależniona jest od wielu czynników takich jak skład chemiczny szkła, oddziaływanie czynników zewnętrznych, stan powierzchni, temperatura oraz czas oddziaływania czynników zewnętrznych. Dotychczas nie ma określonej miary odporności chemicznej szkła. Szklą uszeregowane są według możliwości zachowania chemicznej stabilności w reakcjach z czynnikami korozyjnymi.

2.2.1 Chemiczna odporność szkła na działanie wody

W korozji szkła istotną rolę odgrywa woda. Działanie wody należy rozpatrywać na dwa sposoby: działanie ciekłej wody i działanie pary wodnej (wilgotnej atmosfery). Mechanizm niszczenia szkła przez wilgotną atmosferę zaczyna się od zaadsorbowania na powierzchni szkła cząsteczek wody. Zaadsorbowana woda wiąże się strukturalnie ze szkłem i w postaci grup OH⁻ pokrywa jego powierzchnię. Grupy OH⁻ powodują dalszą sorpcję wody i powstanie warstewki wody grubości kilkudziesięciu cząsteczek. Jeżeli w szkłe znajduje się niewielka ilość higroskopijnych krzemianów (sodu, potasu, rubidu, cezu i baru), to proces kończy się na utworzeniu tej warstewki [21, 26, 36].

Natomiast jeżeli szkło zawiera dużo alkaliów, to proces sorpcji wody następuje dalej i woda przenika w głąb szkła, a powierzchnia pokrywa się kroplami i ciągłymi warstwami stężonego roztworu i produktów rozpuszczania szkła (głównie wodorotlenków alkalicznych). Dalsze oddziaływanie wilgotnej atmosfery może spowodować zmętnienie szkła.

W inny sposób przebiega oddziaływanie ciekłej wody na powierzchnię szkła. Oddziaływanie ciekłej wody polega na wyługowywaniu rozpuszczalnych w wodzie krzemianów metali alkalicznych i baru. Krzemiany ciężkich metali takie jak ołów Pb, cynk Zn, kadm Cd, także ulegają hydrolizie przy działaniu wody, jednak nierozpuszczalne produkty hydrolizy pozostają na miejscu ich powstania. Po wyługowaniu krzemianów pozostaje błonka krzemionki, która hamuje proces działania wody na szkło [29]. W temperaturze powyżej 60°C woda zaczyna w określonym stopniu rozpuszczać także krzemionkę i oddziaływanie wody sprowadza się w tym przypadku nie tylko do wyługowywania, lecz do pewnego rozpuszczania szkła jako całości. Proces taki następuje, gdy objętość wody jest dostatecznie duża, aby odprowadzić z miejsca reakcji produkty powstające przy niszczeniu szkła. Natomiast gdy na szkło działa ograniczona ilość wody i produkty reakcji pozostają na miejscu ich powstawania, to wzrasta ich stężenie w miarę upływu czasu, i to powoduje wtórne oddziaływanie na szkło produktów powstających przy niszczeniu szkła [37].

2.2.2 Chemiczna odporność szkła na działanie kwasów

Niszczące działanie kwasów na szkło przejawia się wypieraniem silniejszymi kwasami kwasu krzemowego z krzemianów. Powstający kwas krzemowy szybko

polimeryzuje i koaguluje do postaci żelu, przedostając się do roztworu tylko w małych ilościach. Metale natomiast prawie całkowicie przechodzą do roztworu i w ten sposób szkło pokrywa się warstewką krzemionki, której grubość może sięgać setek nanometrów [37].

Odporność szkieł przemysłowych na działanie kwasów jest dużo większa niż odporność na działanie wody (ze względu na zubożenie wydzielanych ze szkła alkaliów), za wyjątkiem roztworów kwasu fluorowodorowego, który już na zimno rozkłada szkło z wydzieleniem SiF_4 i fluorków, oraz kwasu fosforowego, który rozkłada szkło już w temperaturze 100°C .

Odporność chemiczna szkła na działanie kwasów jest uzależniona od tych samych czynników i działa w takim samym stosunku jak w przypadku higroskopijności szkła i odporności hydrolytycznej. Jednak obserwuje się mniejsze zróżnicowanie wpływu poszczególnych tlenków, gdyż wodorotlenki prawie wszystkich metali stosowanych w szklarstwie są rozpuszczalne w kwasach. Wyjątek stanowią wodorotlenki Ta, Nb i Ti, które w dużym stopniu podnoszą odporność chemiczną na działanie kwasów. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych podwyższają odporność na działanie kwasów odwrotnie proporcjonalnie do promienia jonowego metalu [21, 22, 33].

Zwiększenie stężenia kwasów do wartości $\text{pH} = 1,5$ powoduje intensyfikację niszczenia szkła proporcjonalnie do logarytmu stężenia. Dalszy wzrost stężenia kwasu powoduje zahamowanie reakcji, a według niektórych danych w bardzo stężonych kwasach ustaje całkowicie ich niszczące działanie. Według intensywności oddziaływania różnych kwasów na szkło przy takim samym pH można kwasy uszeregować zgodnie ze stałymi dysocjacji [22, 38].

Poddając szkło odpowiedniej obróbce można kilkadziesiąt razy zwiększyć odporność szkła przez wytrawienie jego powierzchni kwasami i następnie wygrzanie szkła w temperaturze około 400°C . Zwiększenie odporności osiąga się przy tym przez wytworzenie warstewki krzemionkowej i następnie jej zagęszczenie [21, 38].

2.2.3 Chemiczna odporność szkła na działanie zasad

Roztwory zasad działają na szkła przemysłowe na ogół około sto razy silniej niż kwasy, gdyż powodują przejście żelu krzemionkowego z powierzchni szkła do roztworu. Silniejszy rozkład szkła tłumaczy się tym, że na szkło nie mogą wytworzyć się trwalsze warstewki ochronne. Zniszczenie więźby oraz rozrywanie wiązań Si—O—

Si odgrywa decydującą rolę przy działaniu roztworów alkalicznych na szkła przemysłowe [21].

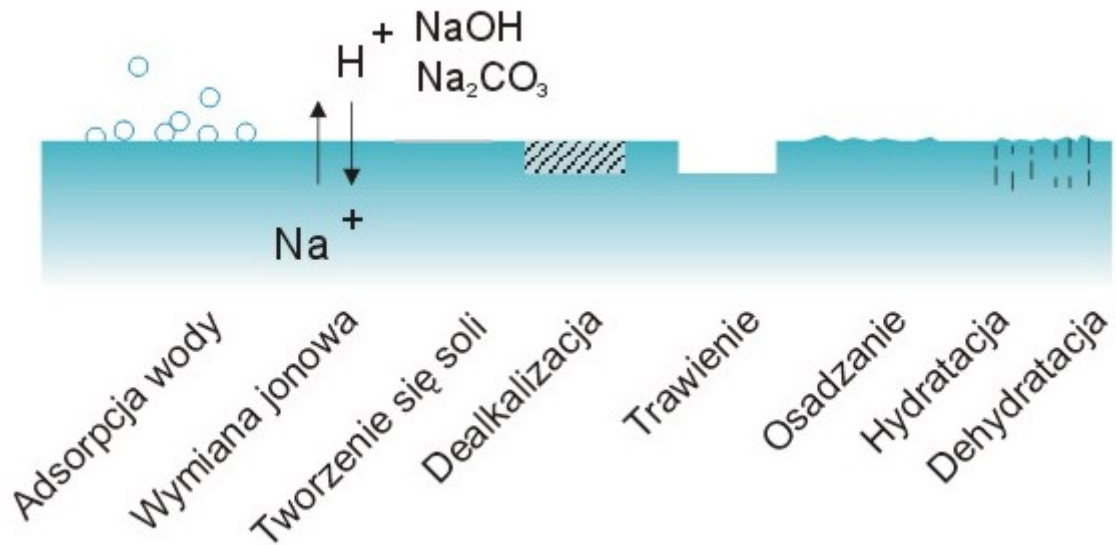
Charakterystyczną cechą oddziaływania zasad na szkło, podobnie jak kwasu fluorowodorowego i fosforowego, jest całkowite rozpuszczanie warstw powierzchniowych. Prędkość rozpuszczania jest stała, a grubość strawionej warstwy jest proporcjonalna do czasu oddziaływania roztworu. Działanie takich reagentów zwykle wywołuje naruszenie gładkości powierzchni szkła i utratę przezroczystości [33].

Niszczące działanie powierzchni szkła roztworami zasad polega na rozpuszczaniu krzemionki i tworzeniu stabilnych anionów $Si_2O_5^{2-}$, SiO_4^{4-} i SiO_3^{2-} . Natomiast kationy znajdujące się w szkłe tworzą wodorotlenki lub związki np. typu glinianów. Pod względem korozyjności wodorotlenki alkaliów układają się w szereg $Na > K > Li > NH_4$, a wodorotlenki metali ziem alkalicznych w szereg: $Ba > Sr > Ca$. Odporność na działanie ługów wzrasta pod wpływem dodatku ZrO_2 i BeO [26, 36, 39].

2.2.4 Chemiczna odporność szkła na wietrzenie

Wietrzenie jest procesem chemicznym zmian na szkłe spowodowanym działaniem wody lub pary wodnej oraz gazów zawartych w atmosferze, głównie CO_2 i SO_2 . W przypadku szkła skutki wietrzenia występują początkowo w postaci cienkiej, iryzującej warstewki, następnie opalescencji czyli białego nalotu, galaretowatego osadu na powierzchni, a końcowym etapem wietrzenia na skutek wysychania nalotu na powierzchni szkła jest powstawanie łusek [40]. Iryzację powoduje tworząca się ochronna warstwa żelu krzemionkowego na powierzchni szkła. W warstwie tej zachodzi interferencja światła, która jest przyczyną zjawiska iryzacji. Opalescencję (zmatowienie) i białe naloty powodują produkty reakcji wodorotlenków (powstałych wskutek hydratacji i hydrolizy) z CO_2 z powietrza, nie usuwalne z powierzchni szkła. W wyniku reakcji powstają uwodnione węglany, które wraz z galaretowanym żelem krzemionkowym, ługami i wodą tworzą biały osad na powierzchni. Wysychanie tego osadu powoduje białe naloty na powierzchni szkła.

Występowanie galaretowatego osadu lub łusek świadczy o tym, iż proces korozji posunął się już daleko w głąb szkła (rys. 2.2.4.1).



Rys. 2.2.4.1 Schemat korozji szkła wskutek oddziaływania atmosfery [22].

Wietrzenie jest złożonym procesem chemicznym. Odporność na wietrzenie jest właściwością pokrewną odporności szkła na działanie wody. Wpływ różnych czynników opisanych przy omawianiu tamtej właściwości szkła odnosi się zatem i do odporności szkła na wietrzenie. Znaczenie przemysłowe odporności szkła na wietrzenie jest oczywiście bardzo duże dla właściwego transportu, przechowywania i użytkowania szkła. Wietrzenie zależy od zdolności zwilżania szkła, na którą można oddziaływać czynnikami fizycznymi i chemicznymi [21, 26, 41].

2.3 Wytrzymałość mechaniczna szkła

Wytrzymałość mechaniczna szkieł jest to wartość graniczna naprężeń jakie są w stanie zrównoważyć siły wewnętrzne. Inaczej mówiąc jest to przeciwstawianie się mechanicznemu zniszczeniu w wyniku działania przyłożonej siły. Do właściwości mechanicznych szkła zalicza się: wytrzymałość mechaniczną na ściskanie, wytrzymałość mechaniczną na rozciąganie, wytrzymałość mechaniczną na zginanie, wytrzymałość mechaniczną na uderzenie (dynamiczne zginanie), twardość, kruchość. Szkło jako typowy kruchy materiał pod wpływem rosnącego obciążenia ulega zniszczeniu po odkształceniu mniejszym od odpowiadającego tzw. granicy plastyczności. Pod wpływem działania sił, których wartość nie przekracza wielkości wywołujących naprężenia niszczące, szkło stosuje się do prawa Hooke'a [24].

Dla większości ciał stałych możliwe jest obliczenie teoretycznej wytrzymałości, np. dla kryształów o strukturze NaCl, czyli typowo jonowych. W przypadku szkła jest to dużo trudniejsze, gdyż jego budowa nie jest jednoznacznie określona i teoretyczną wartość wytrzymałości można określić w sposób przybliżony. Z tego powodu występuje dość duża rozbieżność w wartościach wytrzymałości dla szkieł.

Teoretyczna wytrzymałość na rozrywanie szkła doskonałego waha się w granicach 10 – 30000 [MPa], przykładowo:

- wg Griffith'a maksymalna wytrzymałość teoretyczna osiąga wartość rzędu 10983,4 [MPa] określona przy porównywaniu uzyskanych doświadczalnie wartości wytrzymałości dla włókien szklanych z wytrzymałością włókna molekularnego [42],
- Domiszew i Razmukowska określili wartość wytrzymałości teoretycznej na 3432,31 [MPa] [42],
- Naray-Szabo i J.Ladik wyznaczyli dla szkła kwarcowego wytrzymałość rzędu 24516,5 [MPa], rozpatrując energię potrzebną do rozerwania pseudocząsteczki $\text{SiO}_3 - \text{O}$ [43],
- Gordon oszacował wartość wytrzymałości na 13336,9 [MPa], w oparciu o ciepło parowania i energię powierzchniową szkła kwarcowego [44],
- Cornelissen i Zijlstra natomiast przyjęli, że wartość wytrzymałości teoretycznej może wynosić 10000 [MPa] [21].

W rzeczywistości, badania wytrzymałości szkła w warunkach zbliżonych do eksploatacyjnych wykazały bardzo duże różnice pomiędzy teoretyczną a rzeczywistą wytrzymałością szkła. Realna wytrzymałość szkła płaskiego na rozrywanie zawiera się w granicach 30 – 90 [MPa]. Wytrzymałość na ściskanie natomiast jest dużo wyższa i wynosi od ok. 500 – 2000 [MPa], z kolei wytrzymałość na zginanie mieści się w przedziale 25 – 85 [MPa] [21].

Wytrzymałość szkła zależy od wielu czynników: stanu jego powierzchni, składu chemicznego, parametrów otaczającego środowiska (rodzaj ośrodka, temperatura, czas oddziaływania sił, stężenie, itp.) jak również od sposobu formowania i przeszłości termicznej [21]. Właściwości mechaniczne szkieł pozostają w ścisłej zależności z właściwościami chemicznymi. Skład chemiczny szkła ma znaczący wpływ na jego wytrzymałość, co związane jest z budową krystalochemiczną. Im zwięźlejsza budowa szkła tym większa jego odporność na czynniki zarówno mechaniczne jak i chemiczne.

Nie bez znaczenia pozostaje również wpływ temperatury, której wzrost powoduje obniżenie wytrzymałości szkła, przy czym proces ten zachodzi głównie w warstwach powierzchniowych. Związane jest to ze zmianami zachodzącymi w strukturze szkła, występującą krystalizacją, różnicą współczynników rozszerzalności cieplnej wnętrza i warstw powierzchniowych oraz z wpływem różnego rodzaju wtrąceń pojawiających się na powierzchni i wywołujących lokalne naprężenia.

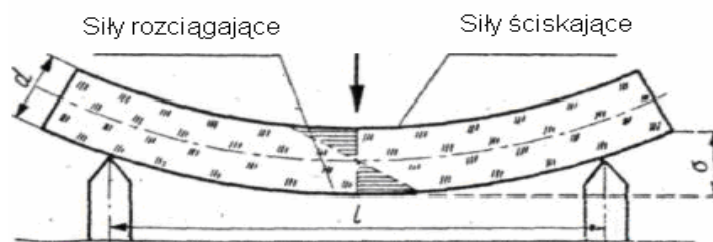
Z danych literaturowych [21, 45] można wnioskować, że obniżenie wytrzymałości i w konsekwencji zniszczenie szkła jest związane z rozrywaniem się wiązań międzyatomowych w wyniku działania naprężeń i temperatury, który to proces jest przyspieszany przez adsorpcję lub migrację drobin pochodzących z otaczającego środowiska na powierzchni szkła. Mechanizm jego działania traktuje się jako wynik szeregu reakcji chemicznych m.in. kondensacji, hydratacji itd.

W wielu szklach wskutek niedoskonałej technologii w procesie topienia mogą powstać izolowane krystalicznie zarodki lub krystality na powierzchni szkła. Wywołują one wewnętrzne naprężenia lokalne, które na granicy mikrokrystalitów mogą tworzyć mikroszczeliny, stanowiące typowe defekty struktury szkła. Natomiast defekty struktury szkła czasami mogą powodować zakłócenia realnej struktury szkła co w konsekwencji może prowadzić do spadku wytrzymałości [19, 21, 45].

Na wytrzymałość znaczny wpływ ma również czas i szybkość obciążenia. Zupełnie małe obciążenia są w stanie zniszczyć szkło jeśli działanie siły będzie wystarczająco długie. Szkło dużo lepiej toleruje większe obciążenia działające w bardzo krótkim czasie, powolne działanie obciążenia natomiast znacznie obniża jego wytrzymałość [21, 45].

2.3.1 Wytrzymałość na zginanie poprzeczne

Wytrzymałość na zginanie zależna jest od powierzchni przekroju zginanego szkła oraz od jego długości, czyli odległości punktów, pomiędzy którymi szkło jest wyginane.



Rys. 2.3.1.1 Rozkład naprężeń w przekroju zginanego pręta szklanego [21].

Na rysunku 2.3.1.1 łatwo jest dostrzec, że przy zginaniu, na powierzchni, na którą bezpośrednio działa siła zginająca, występują siły ściskające, a na przeciwległej – siły rozrywające. Jest to zrozumiałe, gdyż pręt zginany, aby przybrać kształt łuku, musi skrócić i wydłużyć zarazem powierzchnię wyginaną, długość bowiem łuku o zmniejszonym promieniu musi być mniejsza od długości łuku o promieniu większym.

Jeśli w szkłe występują łącznie siły ściskające i rozrywające, to o wytrzymałości szkła będzie decydowała znacznie mniejsza wytrzymałość jego na rozrywanie. Szkło zginane nie pęknie pod działaniem sił ściskających, lecz pod działaniem sił rozrywających [21, 46].

2.3.2 Wytrzymałość na dynamiczne zginanie

Wytrzymałość szkła na uderzenie sprowadza się do wytrzymałości na zginanie, gdyż uderzenie dąży do wygięcia materiału, co najlepiej widać przy uderzeniu w blachę stalową. Jednak komplikuje to zjawisko wiele innych czynników, jak krótkotrwałość i gwałtowność działania siły, występująca przy tym wibracja itp.

Powszechnie wiadomo, że szkło jest bardzo mało wytrzymałe na uderzenia. Przy tym należy zwrócić uwagę na szczególny układ pęknięć, rozchodzących się promieniście od miejsca, w którym nastąpiło uderzenie szkła. Takie pęknięcie płyt szklanych (np. szyb) powoduje powstawanie trójkątnych, spiczastych kawałków szkła o ostrych krawędziach, bardzo niebezpiecznych, zwłaszcza gdy stłuczona zostanie szyba w pojazdach mechanicznych poruszających się z dużą prędkością, jak np. w samochodach, samolotach itp. W związku ze stale rosnącą szybkością środków komunikacji należało rozwiązać problem niebezpieczeństwa grożącego od strony łatwo pękających szklanych szyb, niezbędnych jednak w pojazdach ze względu na dobrą przejrzystość. Podjęte w tym kierunku wysiłki doprowadziły do opracowania tzw. szkieł zbrojonych (z wtopioną siatką drucianą) oraz bezpiecznych (z wklejoną pomiędzy dwie płyty szklane elastyczną przejrzystą folią), bądź hartowanych, które przy stłuczeniu rozsypują się na drobne, nieostre kawałki. Głównym powodem łatwego stłuczenia się szkła przy uderzeniu jest jego kruchość [21, 47, 48].

2.3.3 *Kruchość*

Kruchością nazwano właściwość lub stan materiału, w którym odkształcenie niszczące nieznacznie tylko przewyższa odkształcenie sprężyste i w którym odkształcenia plastyczne (trwałe) są nieznaczne w porównaniu z odkształceniami sprężystymi, a same odkształcenia sprężyste są również niezbyt duże. Kruchość jest stanem zależnym od temperatury, szybkości narastania obciążenia i rodzaju odkształceń, stanu powierzchni, zmęczenia materiału wskutek wielokrotności obciążeń, niejednorodności, naprężeń wewnętrznych i składu chemicznego szkła. Za miarę kruchości szkieł przyjęto uważać odporność na dynamiczne obciążenie (uderzenie).

Zależność kruchości szkła od składu chemicznego nie została jeszcze zbadana w stopniu dostatecznym. Znane są tylko ogólne wskazania: dodatek B_2O_3 , PbO , MgO lub SiO_2 powoduje zmniejszenie kruchości. Dodatek BaO zwiększa kruchość i pogarsza wytrzymałość szkła na uderzenie.

Wzrost temperatury powoduje obniżenie kruchości szkła, co związane jest ze wzrostem plastyczności szkła. Kruchość zależy od wytrzymałości szkła na rozrywanie. Podobnie jak i inne właściwości mechaniczne silnie zależy ona od stanu powierzchni, niejednorodności szkła, naprężeń wewnętrznych i zapewne od agresywności chemicznej otoczenia.

Pewne rodzaje naprężeń mogą osłabić szkło, inne przeciwnie – spowodować znaczne zwiększenie jego wytrzymałości, co występuje w szklach hartowanych. Wreszcie na wytrzymałość mechaniczną szkła wywiera duży wpływ stan powierzchni, która może zawierać liczne niewidoczne spękania, powstałe podczas kształtowania wyrobów z masy szklanej. Spękania takie znacznie osłabiają wytrzymałość szkła [21].

2.3.4 *Twardość*

Ścisłego naukowego określenia twardości, nazywanej twardością powierzchniową, dotąd jeszcze nie mamy. W praktyce przez twardość powierzchniową rozumie się wytrzymałość materiału na zarysowanie, a więc i na ścieranie materiału oraz jego szlifowanie. Jednakże na właściwość tę składa się szereg czynników, jak energia powierzchni, czyli siły napięć powierzchniowych, przeciwstawiająca się trwałemu odkształcaniu powierzchni; kruchość; wpływ temperatury wywiązującej się na wskutek tarcia; odporność chemiczna i inne.

Twardość szkieł ma duże znaczenie praktyczne, niekiedy potrzebne są szkła o możliwie największej twardości, gdyby bowiem udało się wytworzyć dostatecznie twarde szkło, można by nim zastąpić znacznie droższe naturalne kamienie szlachetne, jak topazy, rubiny, szafiry, a nawet korundy, w łożyskach precyzyjnej aparatury i przyrządów pomiarowych, np. w zegarkach, wagach precyzyjnych itp. Z dobrymi wynikami można zastąpić szkłem stosowaną, a szybko zużywającą się blachę stalową w rynkach zsypanych, służących do transportów materiałów sypkich i twardych, takich jak np. węgiel, albo rurociągach pneumatycznych itp. Miękkie szkła nadają się dobrze do zdobienia, zwłaszcza za pomocą szlifowania, rzeźbienia i grawerowania (rytowania).

Twardość szkła zależna jest w dosyć dużym stopniu od jego składu chemicznego. Twardość zwiększają tlenki kwaśne: Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 . dodatni wpływ B_2O_3 wzrasta przy zwiększeniu zawartości B_2O_3 w szkłe, aż do 12%. Przy tej zawartości twardość osiąga maksimum, a następnie maleje. Twardość zwiększają również prawie wszystkie tlenki metali dwuwartościowych stosowane w szkłe, z wyjątkiem PbO , który wybitnie zmniejsza twardość szkieł. Również tlenki alkaliczne: Na_2O i K_2O zmniejszają twardość szkła, przy czym Na_2O bardziej niż K_2O . Największe zmniejszenie twardości obserwuje się, gdy szkło zawiera oba tlenki w stosunku $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$ równym 2 : 1. Według wzrastającego dodatniego wpływu na twardość szkła można ułożyć najczęściej spotykane w szklach tlenki w następującym porządku: $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{CaO} - \text{BaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [21, 49].

Najbardziej miękkie są, szkła ołowiowe (kryształowe) i z tego powodu najbardziej nadają się do rzeźbienia i grawerowania. Najtwardsze są szkła kwarcowe, a następnie szkła borowo – glinowe, cynkowe i magnezowe.

3. *Modyfikacja powierzchni szkła*

Stan powierzchni wpływa w bardzo dużej mierze na właściwości szkła. Obecność powierzchniowych wad znacznie obniża wytrzymałość. Dlatego też opracowano szereg metod, poprzez zastosowanie których dąży się do podwyższenia wytrzymałości. Metody te ogólnie polegają na usunięciu wad powierzchniowych, zabezpieczeniu szkła przed ponownym uszkodzeniem, bądź też poddawaniu szkła układom naprężeń ściskających, zdolnych do przewyciężenia wpływu wad na wytrzymałość. Uzyskane w ten sposób szkła zyskują znacznie na wytrzymałości w porównaniu ze szklami nieobrobionymi.

W przypadku budowlanego szkła płaskiego, metody modyfikacji powierzchni dotyczą głównie zwiększenia wytrzymałości mechanicznej, ale również barwienia powierzchniowego, nanoszenia warstw modyfikujących różne właściwości szkła. Prowadzone badania mające na celu podwyższenie wytrzymałości szkła wykorzystując zarówno metody termiczne, chemiczne jak i elektrochemiczne.

Szkło wykazuje względnie wysoką wytrzymałość na ściskanie niż na rozrywanie czy zginanie. W związku z tym istnieje możliwość poddania powierzchni szkła działaniu naprężeń ściskających o odpowiedniej wartości, które w konsekwencji powodują podniesienie wytrzymałości. Wytworzenie w powierzchniowych warstwach szkła układu naprężeń ściskających jest podstawą metod dających możliwie wysoką wytrzymałość mechaniczną szkieł. Układ tak korzystnych naprężeń uzyskuje się różnymi sposobami.

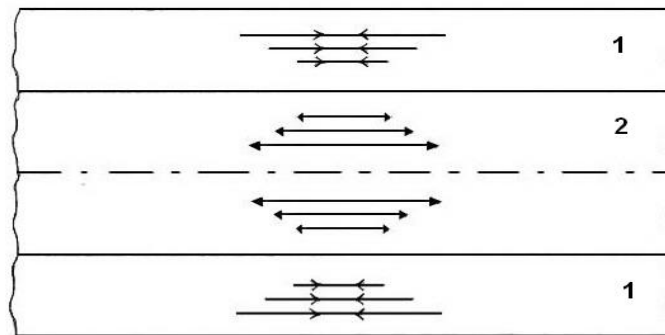
3.1 *Termiczne wzmacnianie szkła*

Termiczne wzmacnianie szkła czyli hartowanie szkła jest procesem polegającym na podgrzaniu szkła do górnej temperatury odprężenia (lub nieco wyższej lecz nie przekraczającej temperatury mięknięcia), a następnie poddaniu szkła szybkiemu studzeniu do temperatury otoczenia. Górna temperatura odprężania jest temperaturą, w której szkło wykazuje dostateczną sztywność i nie ulega deformacji w czasie operacji technologicznych, natomiast lepkość jest dostatecznie niska, co sprzyja szybkiej relaksacji naprężeń wewnętrznych. W wyniku tak przeprowadzonego procesu struktura szkła pozostaje taka jak w górnej temperaturze odprężania, gdyż szybkie chłodzenie

powoduje szybki wzrost lepkości, co uniemożliwia ruch cząstek, a to w konsekwencji blokuje uporządkowanie układu.

W wyniku szybkiego studzenia powietrzem ma miejsce usztywnienie oraz skurcz powierzchniowych warstw szkła, jednakże obszary wewnętrzne szkła pozostają bardziej luźne. W tym okresie pojawiają się w warstwach zewnętrznych naprężenia rozrywające, a w wewnętrznych ściskające. Podczas dalszego chłodzenia następuje inwersja naprężeń. Szkło w części wewnętrznej wyrobu nadal stygnie, jednak jego kurczliwość jest ograniczona sztywnymi już warstwami zewnętrznymi. Powoduje to, że ostatecznie w zahartowanym wyrobie mamy do czynienia z naprężeniami ściskającymi w warstwach zewnętrznych i rozrywającymi we wnętrzu, przy jednoczesnym zachowaniu objętości przez zahartowany wyrób. Czas odwrócenia naprężeń jest uzależniony od szybkości chłodzenia oraz właściwości cieplnych szkła.

W końcowym stadium procesu hartowania ma miejsce zanik gradientu temperatury, pozostaje tylko układ naprężeń. W procesie hartowania, w tafli szkła powstają trzy warstwy: dwie zewnętrzne, w których występują naprężenia ściskające i warstwa wewnętrzna z naprężeniami rozciągającymi. Pomędzy warstwami istnieją strefy neutralne pozbawione naprężeń w wyniku wewnętrznej redukcji sił rozciągających i ściskających (rys. 3.1.1).



Rys. 3.1.1 Rozkład naprężeń w szkłe hartowanym: 1) naprężenia ściskające, 2) naprężenia rozciągające.

Po procesie hartowania tafli szklanej nie należy poddawać dalszej obróbce termicznej czy mechanicznej, gdyż utraci ona swoje właściwości, bądź też ulegnie uszkodzeniu. Dlatego też szkło przed procesem hartowania musi być odpowiednio przygotowane (przycięte, szlifowane) [21, 50].

Hartowanie termiczne umożliwia otrzymanie szkieł o znacznie bardziej podniesionej wytrzymałości mechanicznej, od poddanych normalnemu odprężaniu.

Odprężanie jest procesem przeciwnym do procesu hartowania, który to ma na celu usunięcie ze szkła naprężeń powstałych w trakcie procesu formowania. Odprężania polega na ogrzaniu, bądź ostudzeniu wyrobu do tzw. optymalnej temperatury odprężania, następnie usunięciu naprężeń w tejże temperaturze. Kolejnym etapem jest powolne studzenie do dolnej temperatury odprężania i dość szybkie studzenie do temperatury otoczenia. Najważniejszym etapem w procesie odprężania szkła jest odpowiednie przetrzymanie w optymalnej temperaturze odprężania celem relaksacji naprężeń.

Wytrzymałość szkła hartowanego na zginanie jest 5 – 7 razy większa niż szkła zwykłego i wynosi od 200 – 290 [MPa]. Sprężystość szkła hartowanego, także wielokrotnie przewyższa sprężystość szkła zwykłego. Szkło hartowane wykazuje też zwiększoną wytrzymałość na zmiany temperatury w zakresie od ok. 100 do 300⁰C, jednak praca w podwyższonych temperaturach z czasem prowadzi do straty pierwotnych naprężeń w wyniku relaksacji, która ma miejsce poniżej temperatury odprężania.

Zwiększona wytrzymałość szkła hartowanego sprawia, że jest ono stosowane tam gdzie mamy do czynienia z podwyższonymi wymogami bezpieczeństwa [51]. Charakterystyczną cechą szkła hartowanego jest sposób jego pęknięcia w razie rozbicia. Pęka ono na drobne kawałki, których wielkość i kształt zależą od stopnia zahartowania.

3.2 Trawienie chemiczne

Wzmacnianie szkła można przeprowadzać drogą chemicznego trawienia w roztworach zawierających kwas fluorowodorowy. Metody te polegają przede wszystkim na wytworzeniu różnicy pomiędzy strukturą i składem chemicznym warstw powierzchniowych a wnętrzem szkła. W początkowej fazie procesu substancja trawiąca przenika do spękań znajdujących się na powierzchni szkła i powoduje zaokrąglenie ich pierwotnie ostrych zakończeń. W wyniku wytrawienia następuje jakościowa zmiana tej wady w koncentrator naprężeń o dużo mniejszym stopniu szkodliwości [50].

Końcowa wytrzymałość szkła zależy jednak nie tylko od grubości wytrawionej warstwy, ale również od stanu powierzchni otrzymanej po procesie, co ma ścisły związek ze składem trawiącej cieczy, jej temperaturą i sposobem prowadzenia procesu.

Za jedną z prostszych metod trawienia chemicznego uważa się trawienie powierzchni szkła w kwasie fluorowodorowym bądź w mieszaninie kwasów:

fluorowodorowego i siarkowego. Przeprowadzano także proces trawienia w mieszaninie kwasu fluorowodorowego i cytrynowego połączonego z późniejszą, długotrwałą obróbką w kwasie azotowym, w wyniku której próbki uzyskały wytrzymałość rzędu 245,16 [MPa] [52].

Wzrost wytrzymałości następuje wraz ze zwiększaniem się grubości wytrawionej warstwy szkła, ale tylko do pewnej jej wartości, po czym pozostaje niezmienny. Grubość optymalnej, wytworzonej warstwy określana jest przez jednych autorów na 70 do 100 μm , przez innych natomiast nawet od 300 do 600 μm i praktycznie zależy od składu chemicznego szkła.

Rozbieżność poglądów jest również zauważalna przy określeniu wpływu stężenia HF na wytrzymałość szkła. Według Krasowskaja i innych [53] najlepsze rezultaty uzyskano stosując roztwór kwasu o stężeniu 12 – 15% (pięciokrotnie wyższe wartości niż przy innych stężeniach z zakresu 5 – 40%). Wpływ stężenia kwasu fluorowodorowego przy wartościach stężeń z obszaru 10 – 20% jest jednak przez niektórych badaczy negowany, a wzrost wytrzymałości tłumaczy się wyeliminowaniem wad powierzchniowych (szczelin, mikroszczelin) [53].

Wielu autorów uważa, że na wytrzymałość szkła w procesie trawienia chemicznego wpływa także tworząca się podczas procesu warstwa powierzchniowa o odmiennym składzie chemicznym i strukturze niż we wnętrzu szkła. Należy jednak pamiętać, że po procesie chemicznego trawienia powierzchnia szkła jest nadal narażona na wszelkiego rodzaju zarysowania, które znacznie obniżają wytrzymałość. W celu chronienia warstwy powierzchniowej stosuje się często pokrywanie powierzchni szkła warstwami krzemooorganicznymi itp.

3.3 Wymiana jonowa w stopionych solach

Modyfikacja powierzchni szkła metodami wymiany jonowej jest jednym ze sposobów osiągnięcia w szkle korzystnych naprężeń ściskających w warstwach powierzchniowych. Najogólniej można powiedzieć, że polega ona na wymianie jonów, poprzez dyfuzję, między szkłem a roztworami stopionych soli. Pojęciowo, chemiczne wzmacnianie poprzez wymianę jonową jest prostym procesem, jednak w praktyce na proces wpływa wiele czynników [54].

Proces dyfuzji jest często występującym zjawiskiem, w szklach np. mamy z nim do czynienia podczas korozji szkła pod wpływem wody gdzie następuje w początkowej

fazie wymiana jonów Na^+ na H^+ . W przypadku wzmacniania powierzchni poprzez wymianę jonową przeprowadzamy proces dyfuzji w sposób kontrolowany ustalając zarówno czas trwania wymiany jak i temperaturę, w której ona zachodzi. Parametry procesu dobieramy w ten sposób aby otrzymać jak najlepszy efekt wzmocnienia.

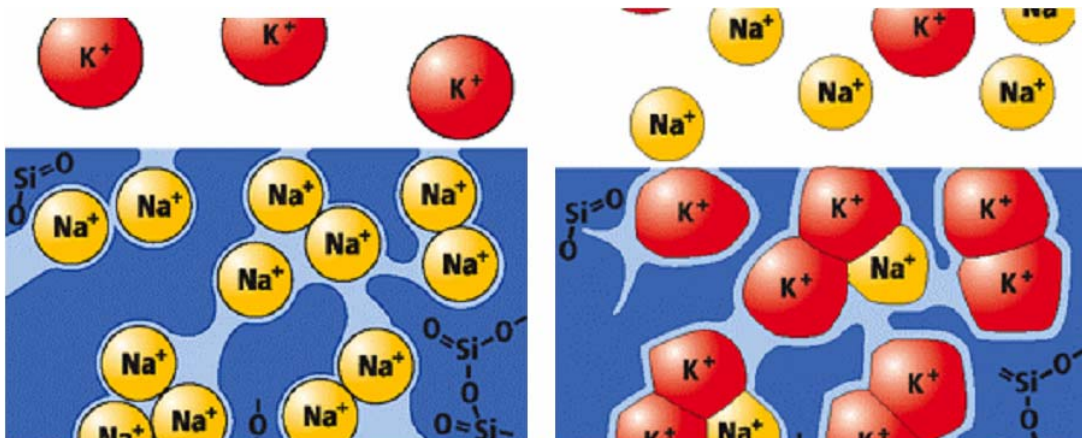
Metoda ta umożliwia uzyskanie znacznie zwiększonej wytrzymałości szkła na zginanie, na uderzenia zginające oraz podwyższenia twardości w stosunku do szkieł nie poddanych procesowi wymiany. Wzmacnianie powierzchni w zależności od stosowanej metody odbywa się przy udziale różnych soli. Stosowane najczęściej kąpiele prowadzone są przy udziale azotanów np. KNO_3 , AgNO_3 , NaNO_3 , siarczanów pojedynczych np. Li_2SO_4 , podwójnych np. $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ bądź potrójnych np. $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$. Procesy wymiany jonowej mogą często prowadzić do powierzchniowej krystalizacji szkła, co w rezultacie znacznie poprawia wytrzymałość dzięki tworzeniu się na powierzchni roztworów stałych β – kwarcu, β – spodumenu i/lub β – eukryptytu.

Powierzchniową wymianę jonową łączy się często z innymi metodami modyfikacji powierzchni szkła. Przykładem może być połączenie trawienia chemicznego z niskotemperaturową wymianą jonową w celu osiągnięcia wzrostu parametrów wytrzymałościowych.

Wyróżniamy dwa rodzaje wymiany jonowej:

- niskotemperaturowa wymiana jonowa,
- wysokotemperaturowa wymiana jonowa.

Proces niskotemperaturowej wymiany jonowej przebiega w temperaturze poniżej temperatury transformacji szkła i polega na wymianie, na drodze dyfuzji, jonów „mniejszych” na jony o większym promieniu jonowym (np. Na^+ na K^+) [21, 54].



Rys. 3.3.1 Schemat procesu niskotemperaturowej wymiany jonowej a) przed wymianą, b) po wymianie [55].

Prowadzi to do wytworzenia korzystnego z punktu widzenia wzmocnienia mechanicznego szkła, układu naprężeń ściskających na powierzchni.

W ostatnich latach naukowcy [56] poświęcają wiele uwagi wzmocnianiu powierzchni szkła poprzez wymianę jonową, szczególnie w szklach z układów $R_2O - Al_2O_3 - SiO_2$, $R_2O - CaO - SiO_2$. Wiele prac poświęconych jest wymianie jonów Li^+ na Na^+ (pochodzących ze stopionego $NaNO_3$) w szklach z układu $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ oraz jonów Na^+ na K^+ (pochodzących ze stopionego KNO_3) w szklach z układu $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ i ich wpływowi na własności mechaniczne.

Badano różne sposoby wymiany jonowej wliczając w to wymianę wielojonową, a także wymiany jonów Na^+/K^+ na jony Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Cd^+ , Zn^+ , Cu^+ . Stookey [57] odnotował, że teoretycznie możliwe są do osiągnięcia poprzez wymianę jonową bardzo wysokie naprężenia ściskające w warstwie powierzchniowej szkła, przy nieobecności relaksacji naprężeń.

Badano także wpływ anionów na efekt wzmocnienia szkła w stopionym roztworze KNO_3 . Youmei i Linge [56] analizowali wpływ dodawanych do kąpieli solnej anionów: OH^- , Cl^- , NO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} na wytrzymałość szkieł glinokrzemianowych. Autorzy określili porządek efektu wzmocnienia w następujący sposób: $OH^- > PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^{2-}$; stwierdzono, że dodatek OH^- ma największy wpływ na wzrost wytrzymałości na zginanie dla warstwy o maksymalnej grubości $18\mu m$.

Opisane przez Rinecharta [56] badania dotyczące wzmocnienia szkieł sodowo – wapniowo – krzemianowych o wypolerowanej powierzchni wskazują na możliwość uzyskania dla tego szkła wytrzymałości na zginanie rzędu 350 MPa dla otrzymanej po wymianie warstwy o grubości 70 – 99 μm . Podobne rezultaty uzyskał wcześniej Brajłowski i inni [57] badając właściwości szkła budowlanego wcześniej wypolerowane poddanego obróbce w stopionym KNO_3 . Temperatura wymiany wynosiła 400, 460 i 500 $^{\circ}C$. Badana wytrzymałość próbek na zginanie wynosiła średnio: 245,1 – 264,7 MPa – dla temperatury 400 $^{\circ}C$, 360 MPa – dla temperatury 460 $^{\circ}C$, 231,4 MPa – dla temperatury 500 $^{\circ}C$.

Przeprowadzone przez M. Suszyszka i innych [57] badania wykazały wyraźny wpływ procesu wymiany jonowej na mikrotwardość. Poddane wzmocnieniu szkło sodowo – wapniowo - krzemianowe w roztworach KNO_3 i $NaNO_3 - AgNO_3$ wykazało wzrost mikrotwardości tłumaczony wzrostem naprężeń ściskających w warstwie powierzchniowej w wyniku efektu różnic w promieniach jonowych jonów biorących udział w procesie. Jednakże efekt wzmocnienia wywołany przez jony Ag^+ jest dużo

mniejszy niż ten wywołany przez jony K^+ , choć wielkości ich promieni jonowych są bardzo zbliżone ($R_{K^+} = 1,33\text{\AA}$, $R_{Ag^+} = 1,26\text{\AA}$). Tłumaczy się to jako skutek nietypowych właściwości jonów srebra bądź ograniczeniami zaproponowanego modelu mechanizmu pęknięcia.

Testy erozyjne polegały na oddziaływaniu na powierzchnię wzrastających do łącznej wagi 210 g mas erodujących (mieszanina kwarcu, turmalinu, limenitu, gipsu o wielkości ziarn 200 – 250 μm i $H_v = 14,49 \pm 3,28$ GPa), który uderzał w nią z prędkością 12 m/s. Badaniom poddano 3 zestawy próbek: nie poddane żadnej obróbce, poddane hartowaniu w temperaturze 510°C oraz poddane wymianie jonowej – w kąpieli solnej 98% KNO_3 i 2% Al_2O_3 , w czasie 5h, w temperaturze 480°C (dla $T_g = 530^\circ\text{C}$). Wyniki doświadczenia wykazały wyraźny wzrost mikrotwardości i odporności na kruche pęknięcie próbek poddanych wymianie jonowej w stosunku do pozostałych [58].

Ciekawy przypadek stanowią badania wytrzymałości na zginanie przeprowadzone dla materiału szkło ceramicznego o składzie $(0,8 \text{ Na}_2\text{O}, 0,2 \text{ K}_2\text{O}) - x\text{Al}_2\text{O}_3 - y\text{SiO}_2$ (dla $x = 0,4 - 0,8$; $y = 4 - 6$), uzyskanego w wyniku spiekania proszków w temperaturze $750 - 850^\circ\text{C}$ [59]. Badanie wytrzymałości na zginanie przeprowadzono dla próbek poddanych obróbce termicznej (w temperaturze 650°C przez 0,5h), uwadnianiu w 4 % roztworze kwasu octowego, poddanych pojedynczej wymianie jonowej w stopionym KNO_3 (w temperaturze 450°C , w czasie 20h), oraz poddanych podwójnej wymianie jonowej (początkowo w KNO_3 jak w poprzednim wypadku, a następnie w stopionym $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ w temperaturze 400°C przez 0,5h). Przykładowo dla próbek o tym samym składzie wartość wytrzymałości na zginanie wyniosła:

- dla próbek po obróbce termicznej około 83 MPa,
- dla pojedynczej wymiany jonowej około 140 MPa,
- dla podwójnej wymiany jonowej około 104 MPa.

Dla podwójnej wymiany jonowej wartość wytrzymałości wzrastała wraz ze spadkiem temperatury, autorzy twierdzą również, że wzrost odporności można uzyskać dla powierzchni z mniejszymi wadami, oraz przez odpowiednie dostosowanie samego procesu wymiany (temperatura, czas, stężenie). Najlepsze wzmocnienie powierzchni (wytrzymałość rzędu 150 MPa) uzyskano dzięki pojedynczej wymianie jonowej połączonej z obróbką w wodnym roztworze kwasu octowego. Jakkolwiek mechanizm tego procesu nie został jeszcze do końca poznany.

Przykładem łączenia metod obróbki powierzchni szkła (w stopach dwu lub kilku soli) jest połączenie trawienia chemicznego z wymianą jonową zastosowane przez

Ray'a [60]. Sole fluorowodorowe (NaBF_4 , KBF_4) miały za zadanie usunięcie zdefektowanych warstw, natomiast azotany potasu i sodu – dostarczenie jonów metali alkalicznych, dla przeprowadzenia procesu wymiany jonowej. Przy zastosowaniu mieszaniny stopionych soli: 40% KBF_4 i 60% KNO_3 , czasie obróbki 15 – 60 min, w temperaturze 450°C uzyskano szkło o trzykrotnie zwiększonej wytrzymałości, ponadto szkła te nie wykazywały obniżenia wytrzymałości w temperaturze około 200°C , co ma miejsce w przypadku trawienia szkła w wodnych roztworach kwasu fluorowodorowego i wynika ze zmian stanu hydratacji powierzchni szkła.

Proces niskotemperaturowej wymiany jonowej zachodzący poniżej temperatury odprężania szkła może wywołać wzrost współczynnika rozszerzalności liniowej warstw powierzchniowych, co podczas studzenia szkła od temperatury obróbki do temperatury otoczenia może obniżyć efekt wzmocnienia [61].

Wysokotemperaturowa wymiana jonowa polega natomiast na wymianie jonów o większych promieniach na jony o mniejszych rozmiarach (np. Na^+ na Li^+). Proces ten zachodzi w temperaturze powyżej temperatury transformacji, również w roztworach stopionych soli. Dzięki wysokotemperaturowej modyfikacji powierzchni uzyskujemy również korzystny układ naprężeń ściskających. Konsekwencją prowadzenia wymiany jonowej powyżej temperatury transformacji jest zmiana składu chemicznego warstw powierzchniowych jak również zmniejszenie współczynnika rozszerzalności cieplnej czego efektem jest możliwość uzyskania korzystnego układu naprężeń w szkłe podczas chłodzenia go od temperatury obróbki do temperatury otoczenia.

Proces wysokotemperaturowej wymiany jonowej przeprowadzany jest często przy wykorzystaniu stopionych siarczanów np. litu, sodu czy potasu, często jest również łączony z procesem krystalizacji powierzchniowej.

Fine i Danielson [62] sprawdzając chemiczną wytrzymałość szkieł sodowo – glinowo – krzemianowych poprzez zanurzenie w roztworze siarczanu odkryli, że zastąpienie jonów Na^+ jonami Li^+ powoduje krystalizację na powierzchni β – kwarcu i wzrost wytrzymałości do około 600 MPa przy grubości warstwy 100 – 200 μm .

Podobne rezultaty uzyskał Jijian i inni [56] uzyskując wartość wytrzymałości rzędu 700 MPa dla szkła poddanego wzmocnieniu w roztworze Li_2SO_4 - Na_2SO_4 - K_2SO_4 , przy grubości warstwy powierzchniowej 156 – 165 μm .

Poprawę wytrzymałości szkła do wartości 784,5 – 882,6 MPa uzyskano dzięki wymianie jonowej prowadzonej w kąpeli podwójnego siarczanu 5 % Na_2SO_4 i 95 % K_2SO_4 [% wag.] w czasie od 5 – 15 min, gdzie temperatura obróbki wynosiła 860 –

900⁰C dzięki utworzeniu się na powierzchni skryształizowanej warstwy β – kwarcu, β – spodumenu lub/i β – eukryptytu [63].

Wykorzystując do wzmacniania szkła siarczany Li_2SO_4 lub $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, bądź $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ oraz LiBr i LiCl uzyskano znaczną poprawę wytrzymałości dla szkła gospodarczego z układu $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ zmodyfikowanych przez dodatek K_2O , MgO oraz Al_2O_3 (w ilości od 1,17 – 10,15 % wag.) [56]. W wyniku wymiany jonowej zachodzącej na powierzchni szkła uzyskano dla niektórych próbek skryształizowaną warstwę β – spodumenu lub/i β – eukryptytu o grubości warstwy od 20 – 70 μm . Całkowity poziom wytrzymałości zwiększył się od 16 – 163 % w zależności od czasu i temperatury obróbki oraz ilości dodanego modyfikatora. Wzrost wytrzymałości na zginanie był proporcjonalny do głębokości skryształizowanej warstwy, która z kolei była proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego czasu trwania wymiany jonowej. Autorzy zakładają, że odpowiednie zoptymalizowanie parametrów procesu, czyli czasu jego trwania, temperatury obróbki, grubości skryształizowanej warstwy oraz dodatku modyfikatora umożliwi uzyskanie podwyższonych parametrów wytrzymałościowych oraz pozwoli na przeniesienie tego procesu w warunki przemysłowe co znacznie skróci stosowane dotychczas procesy wzmacniania, które są bardzo czasochłonne i dla szkieł gospodarczych wynoszą około 10 – 20 h.

Efekt wzmocnienia szkła możemy również uzyskać na drodze gazowej obróbki. Przykładem może być przeprowadzona obróbka cieplna w N_2 i NH_3 w temperaturach 500 i 650⁰C [64]. Podczas obróbki termicznej małe jony azotu wchodziły w strukturę szkła, następowała ekstrakcja jonów alkalicznych i ziem alkalicznych w zależności od składu badanego szkła. Zaznaczył się wyraźny wpływ procesu na wzrost wytrzymałości. Wynika to zapewne z faktu, że azot ma silny wpływ na wytrzymałość i szczelność sieci w szklach glinokrzemianowych, gdyż na wzrost spajania łańcuchów tetraedrów, podczas gdy alkalia powodują ich osłabienie. Nastąpiło również polepszenie odporności na kruche pęknięcie oraz twardość szkła, które tłumaczone jest przez autorów jako wpływ obróbki w amoniaku, który powoduje zmniejszenie ilości niemostrkowych tlenów w wyniku dealkalizacji powierzchni szkła.

Podobne rezultaty wzrostu wytrzymałości uzyskano podczas obróbki szkła w SO_3 oraz w gazowym HCl [64].

Proces wymiany jonowej stosowany jest nie tylko do poprawy właściwości mechanicznych szkła. Dzięki wymianie jonowej możemy zmieniać własności optyczne, np. współczynnik załamania światła. Zmiany współczynnika załamania światła zależą

od typu wymiany jonowej, np. dla wymiany $\text{Na}^+_{(\text{szkło})} - \text{Li}^+_{(\text{stopiona sól})}$ $\Delta n > 0$, natomiast dla wymiany $\text{Li}^+_{(\text{szkło})} - \text{Na}^+_{(\text{stopiona sól})}$ $\Delta n < 0$ [65].

3.4 Uszlachetnianie szkła na gorąco

Uszlachetnianie „na gorąco” polega na poddawaniu opakowań szklanych o temperaturze 450 – 600°C działaniu odpowiedniego związku chemicznego, który po zetknięciu się z gorącą powierzchnią szkła ulega rozkładowi termicznemu, tworząc na powierzchni szkła powłokę tlenkową. Ponadto następuje również dyfuzja tlenu metalu do warstw powierzchniowych szkła. Tworzą się wiązania strukturalne ze szkłem, w wyniku czego zmieniają się znacznie właściwości powierzchni szkła, a mianowicie:

- wzrasta gładkość powierzchni szkła, a zatem odporność na zarysowanie przez zmniejszenie współczynnika tarcia szkła,
- wzrasta twardość szkła, co wraz ze wzrostem odporności na zarysowanie powoduje wzrost wytrzymałości mechanicznej wyrobów szklanych na uderzenie ok. 30 % i na ciśnienie wewnętrzne ok. 30 %,
- wzrasta estetyka wyrobów szklanych, gdyż naniesiona powłoka ma połysk.

Naniesiona powłoka jest odporna na działanie ciepłej wody, pary i ługów oraz zmiennych warunków atmosferycznych, nawet przy długotrwałym ich działaniu [21].

Uszlachetnianie powierzchni wyrobów szklanych prowadzi się metodą natryskową i parową. W metodzie natryskowej opakowania szklane o temperaturze 450 – 600 °C poddaje się działaniu rozpylonego roztworu odpowiednich soli. Roztwór, rozpylony przy użyciu medium gazowego pod ciśnieniem, po zetknięciu się z powierzchnią szkła ulega rozkładowi termicznemu, tworząc na powierzchni szkła powłoki tlenkowe. W metodzie parowej wyroby szklane poddaje się działaniu par odpowiednich związków, w analogicznych warunkach jak w metodzie natryskowej.

Do nanoszenia na wyroby szklane powłok tlenkowych można stosować chlorki, azotany lub octany metali, takich jak tytan, cyna, glin, lit, cyrkon, cynk, żelazo, nikiel i inne. Szczególnie chętnie używa się cyny ze względu na zdolności polaryzacyjne jonów. Cynę stosuje się zwykle w formie bezwodnego czterochloru cyny SnCl_4 lub związku organicznego — dwumetylodwuchlorocynianu $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$. Czterochlorek cyny nadaje się zarówno do parowej, jak i natryskowej metody nanoszenia powłok, natomiast dwumetylodwuchlorocynian z uwagi na swoje właściwości nadaje się

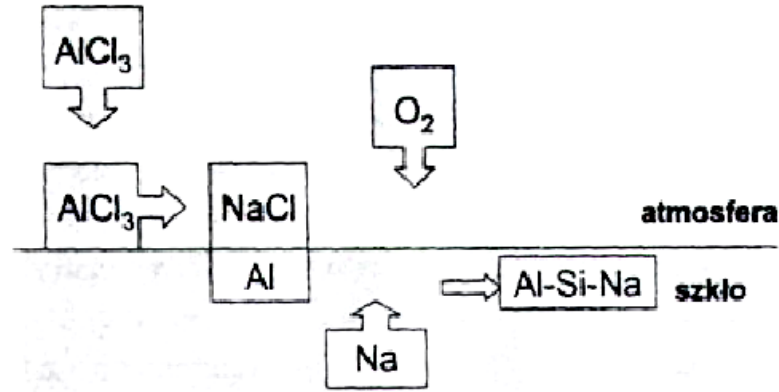
najbardziej do nanoszenia metodą parową. Czterochlorek cyny do natryskowej metody nanoszenia powłok musi być użyty w połączeniu z odpowiednią cieczą organiczną, która może spełniać rolę rozpuszczalnika lub środka dyspergującego, ułatwiającego pokrywanie wyrobów, a jednocześnie nie może to być ciecz o niskim punkcie zapłonu z uwagi na bezpieczeństwo pracy. Najlepszymi cieczami są alkohole, np. izopropylowy, metylowy, etylowy i n-propylowy lub ich mieszanki [21, 66].

Czterochlorek cyny w parowej metodzie nanoszenia powłok stosowany jest w postaci pary, którą można wytworzyć przez przepuszczanie odpowiedniego podgrzanego gazu nośnego lub suchego powietrza poprzez powierzchnię płynnego czterochloru cyny lub nad nią. Przeciwdziała to rozkładowi hydrolytycznemu związku, który dopiero po zetknięciu z powierzchnią szkła, oddziałującą katalitycznie, powinien rozłożyć się z wytworzeniem na szkło tlenku.

Następnym związkiem cyny nadającym się do parowej metody nanoszenia powłok jest dwumetylodwuchlorocynian. W stosunku do czterochloru cyny jest on mniej podatny na hydrolizę. Ma właściwości sublimujące — wykazuje tendencję do sublimacji nawet w temperaturze pokojowej. Z uwagi na to, że związek ten charakteryzuje się wysokim ciśnieniem pary, można łatwo wyregulować ilość sublimacji przez dmuchanie na niego gorącym powietrzem. Dlatego, gdy powierzchnie ulatniania są jednakowe, ilość wyparowanej substancji określa się ilością powietrza wdmuchiwanego do tego związku i jego temperaturą. W chwili gdy powietrze, zawierające lotny dwumetylodwuchlorocynian natrafia na podgrzane szkło, następuje rozkład termiczny tego związku, z utworzeniem na powierzchni szkła powłoki z tlenku cyny [21, 67, 68].

3.5 Uszlachetnianie $AlCl_3$ powierzchni szkła

Taki sposób uszlachetniania powierzchni szkła został przedstawiony w patencie WO 2004/096724 [69] zarejestrowanym w Niemczech. Modyfikacja powierzchni szkła glinem może nastąpić z fazy gazowej, na drodze bezpośredniego kontaktu. Idealnym warunkiem dla tej metody jest jeszcze gorąca reaktywna powierzchnia szkła podczas lub zaraz po procesie formowania. Złożone procesy wzajemnego oddziaływania zachodzące podczas uszlachetniania powierzchni są zależne od takich parametrów obróbki jak czas, temperatura i stężenie. Przyjęto następujący przebieg procesu (rys. 3.5.1)



Rys. 3.5.1 Możliwy przebieg procesu uszlachetniania powierzchni AlCl_3 z fazy gazowej.

AlCl_3 z fazy gazowej ulega termicznemu rozkładowi na powierzchni szkła, jony chloru reagują z jonami sodu tworząc NaCl a Al wbudowuje się w strukturę szkła. Przedstawiony sposób wbudowania się glinu, który reaguje z pozostałymi składnikami obecnymi w szkło jest dyskusyjny i niepotwierdzony żadnymi badaniami. Tlen biorący udział w tej reakcji pochodzi z otaczającej atmosfery lub dyfunduje z głębszych warstw szkła.

Zastosowane w doświadczeniach związki chemiczne to bezwodny i uwodniony chlorek glinu (AlCl_3 i $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), które sublimują odpowiednio w temperaturach 183°C i ok. 195°C . Opary doprowadzone były odpowiednim systemem do powierzchni gorącego szkła. Uszlachetnianie przeprowadzono na kilku rodzajach szkieł stosując różne parametry obróbki [69].

Próbki szkła typu float poddane obróbce AlCl_3 wykazywały najwyższą mikrotwardość oraz wzrost wytrzymałości na zginanie o około 67%. Dla szkła piankowego zaobserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie o około 50%, dla włókien szklanych ze szkła typu C wytrzymałość na rozciąganie przekroczyła 250%.

3.6 Uszlachetnianie szkła na zimno

Uszlachetnianie „na zimno” polega na nanoszeniu na powierzchnie wyrobów szklanych w temperaturze $100 - 150^\circ\text{C}$ związku organicznego, tworzącego cienką powłokę, która przylega dokładnie do powierzchni szkła i zapobiega uszkodzeniom powierzchni szkła podczas codziennego użytkowania wyrobów szklanych [21].

Uszlachetnianie powierzchni wyrobów szklanych „na zimno” prowadzić można metodą natryskową i parową, tj. przez natryskiwanie wyrobów szklanych wychodzących z odprężarki lub naparowywanie w komorze zainstalowanej nad taśmą transportera. Metodę natryskową stosuje się zwykle do uszlachetniania butelek, natomiast parową — do uszlachetniania słoików.

Do uszlachetniania „na zimno” stosuje się różne związki organiczne. Zależnie od właściwości uzyskanych powłok związki te dzieli się zasadniczo na trzy grupy:

- związki, takie jak np. stearyniany — dające powłoki rozpuszczalne w wodzie. Wodny roztwór związku nanosi się na powierzchnię szkła, woda odparowuje pozostawiając na szkle cienką warstwę suchej, śliskiej substancji. Tego rodzaju związki organiczne są łatwe w użyciu, lecz uzyskane powłoki nie są trwałe;
- związki, takie jak polietylen lub polimeryczne związki etylenowoglicerynowe — dające powłoki nierozpuszczalne w wodzie. Wodną emulsję polietylenu lub jego związku nanosi się na powierzchnię przez natryskiwanie. Szkło musi być dostatecznie gorące, aby cząsteczki polietylenu, osiadające na jego powierzchni, odparowywały i stapały się, tworząc niewidoczną, suchą powłokę. Utworzona powłoka jest nierozpuszczalna w wodzie;
- kwasy tłuszczowe, np. oleinowy. Nanosi się je metodą parową. Uzyskane powłoki mają tendencję do mocnego przylegania do powierzchni szkła.

3.7 Modyfikacja powierzchni szkła poprzez obróbkę wodnym roztworem mocznika

Metoda ta polega na termiczno – chemicznej modyfikacji struktury i właściwości powierzchni szkła float poprzez wykorzystanie wodnego roztworu mocznika w postaci aerozolu. Z przeprowadzonych prób laboratoryjnych jak również przemysłowych wynika, że optymalna temperatura prowadzenia procesu powinna mieścić się w przedziale temperatur około 140 – 160°C. Taki przedział temperatur powoduje depolimeryzację warstwy powierzchniowej szkła, w której następuje wzrost koncentracji grup SiOH oraz tworzenie się grup NH₂ [70].

Testy laboratoryjne oraz przemysłowe wykazały iż dzięki obróbce powierzchni szkła sodowo – wapniowo – krzemianowego wodnym roztworem mocznika można uzyskać korzystny wzrost aktywności adhezyjnej i wytrzymałości mechanicznej na zginanie. Wykorzystanie tej metody na laminowanym szkłe float spowodowało zmniejszenie się odpadu przemysłowego z 28 % na 9%, tzn. popękanego szkła oraz

defektów powstałych na skutek kontaktu ze związkami poliwinylu. Ponadto metoda modyfikacji powierzchni szkła wodnym roztworem mocznika nie jest szkodliwa dla środowiska naturalnego [70].

Podsumowanie przeglądu literaturowego

Przegląd literatury daje podstawę do stwierdzenia, że stan powierzchni szkła wpływa w dużej mierze na właściwości szkła. Obecność powierzchniowych wad znacznie obniża wytrzymałość. Z danych literaturowych wynika, że opracowano szereg metod, poprzez zastosowanie których dąży się do podwyższenia wytrzymałości mechanicznej szkła, odporności chemicznej i termicznej. Metody te ogólnie polegają na usunięciu wad powierzchniowych, zabezpieczeniu szkła przed ponownym uszkodzeniem, bądź też poddawaniu szkła układom naprężeń ściskających, zdolnych do przewyciężenia wpływu wad na wytrzymałość. Uzyskane w ten sposób szkła zyskują znacznie na wytrzymałości jak również poprawia się ich odporność chemiczna i termiczna w porównaniu ze szklami nieobrobionymi. Jednak coraz większe wymagania producentów i odbiorców szkła spowodowały, że metody dotychczas wykorzystywane w przemyśle nie powodują dostatecznej poprawy właściwości mechanicznych, chemicznych, termicznych oraz bezpieczeństwa gotowych wyrobów.

Uzasadnionym zatem wydaje się opracowanie metody, która poprawia w znacznym stopniu właściwości szkła bez ingerencji w proces technologiczny wytwarzania szkła. Zastosowanie w tym miejscu uszlachetniania nanocząstkami związków glinu może okazać się znacznie korzystniejsze, niż dotychczas poznane metody.

Teza pracy

Czy mechanizm uszlachetniania powierzchni szkieł sodowo – wapniowo - krzemianowych nanocząstkami związków glinu związany jest z utworzeniem warstwy przejściowej z wbudowanymi jonami glinu tworząc więźbę szkła silnie związaną chemicznie?

Cel pracy

Zasadniczym celem przeprowadzonych badań była ocena możliwości zastosowania metody uszlachetniania powierzchni nanocząstkami związków glinu typowych szkieł sodowo – wapniowo – krzemianowych, co pozwoliłoby uzyskać poprawę właściwości fizykochemicznych wyrobów szklanych.

W ramach prowadzonych badań postawiono następujące cele:

- opracowanie parametrów techniczno – technologicznych procesu uszlachetniania nanocząstkami związków glinu;
- zbadanie struktury powierzchni oraz mechanizmu tworzenia się warstwy szkła po uszlachetnieniu;
- zbadanie właściwości fizykochemicznych szkła po uszlachetnieniu.

Zakres pracy

W zakres pracy wchodzi:

- przegląd literatury i analiza obecnego stanu wiedzy w zakresie nanotechnologii, właściwości fizykochemicznych szkła oraz metod uszlachetniania powierzchni;
- opracowanie metody uszlachetniania powierzchni nanocząstkami związków glinu;
- badanie struktury powierzchni i właściwości szkła poddanego procesowi uszlachetniania;
- opis aparatury pomiarowej;
- analiza końcowa i wnioski;
- wykaz literatury dotyczącej rozwiązywanych zagadnień.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

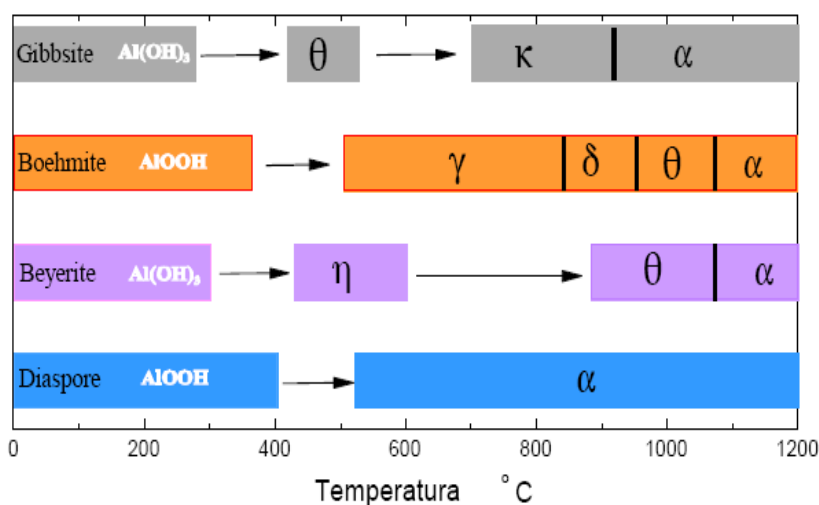
4. Charakterystyka i preparatyka nanocząstek związków glinu

4.1 Charakterystyka związków glinu

Po raz pierwszy tlenek glinu (Al_2O_3) został opisany i nazwany korundem przez Grevilla`a w 1798 roku. Już wcześniej znane były minerały glinu, głównie w postaci wodorotlenków glinu, gdyż Al_2O_3 występuje w skorupie ziemskiej jako składnik minerałów np. boksytów i forma w jakiej się tam znajdują jest wodorotlenkiem czyli mieszaniną Al_2O_3 oraz wody. W rezultacie tego istnieje wiele odmian wodorotlenków Al_2O_3 , a tlenek glinu w postaci czystej jest substancją rzadką. Wodorotlenki glinu są azeotropowymi, tzn. ich rozpuszczalność w wodzie zależy od stopnia kwasowości wody i dla pH rzędu 7 uwodniony tlenek glinu nie rozpuszcza się w wodzie. Dużą rozpuszczalność wykazuje dla $\text{pH} < 5$ oraz $\text{pH} > 9$ [71, 72].

Jednoznaczna identyfikacja uwodnionych związków glinu nastąpiła w XIX wieku, czego rezultatem jest obecny podział i nazewnictwo: gibsyt γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$, bajeryt α - $\text{Al}(\text{OH})_3$, nordstrandit $\text{Al}(\text{OH})_3$, bemit γ - AlOOH , diaspor α - AlOOH , korund α - Al_2O_3 .

W wysokich temperaturach wodorotlenki ulegają rozkładowi na wodę i tlenek glinu. Schematyczny przebieg tych reakcji przedstawia rys. 4.1.1. Jak widać na schemacie stabilna faza α - Al_2O_3 , za wyjątkiem przemiany diasporu, powstaje w wysokich temperaturach i jej powstanie poprzedzone jest istnieniem tak zwanych faz przejściowych.

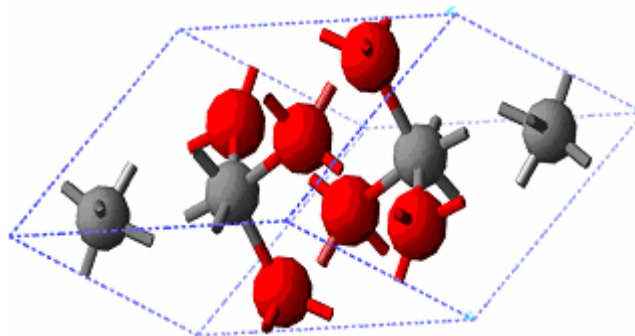


Rys. 4.1.1 Schemat przemian fazowych wodorotlenków glinu w funkcji temperatury [72].

Rozróżnia się różne grupy tlenku glinu zależnie od zakresu temperatur w jakich ten tlenek otrzymuje się z wodorotlenków:

- grupa γ - tlenków glinowych – niskotemperaturowe tlenki glinowe uzyskiwane w temperaturach nie przewyższających 600°C. Należą tu ρ -, χ -, η -, γ - tlenek glinowy;
- grupa δ - tlenków glinowych – wysokotemperaturowe tlenki glinowe otrzymywane w temperaturach 900 – 1000°C. Są to praktycznie bezwodne Al_2O_3 . do tej grupy należą χ -, θ -, δ - tlenek glinowy.

Poza tą klasyfikacją należy wymienić α - Al_2O_3 (rys. 4.1.2) otrzymywany w temperaturze 1200°C i wyższej. Jest to postać najtrwalsza, odznaczająca się dużą twardością (9 stopień w skali Mohsa). Jego temperatura topnienia wynosi 2050°C, a wrzenia 3300°C. Korund dobrze przewodzi ciepło, jest odporny na działanie czynników chemicznych, nie rozpuszcza się w kwasach [73, 74].



Rys. 4.1.2 Schemat trygonalnej komórki korundu (α - Al_2O_3). Czerwone sfery reprezentują tlen, szare odpowiadają kationom glinu [71].

4.2 Przygotowanie nanocząstek związków glinu

Jako substancję wyjściową do przygotowania nanocząstek użyto wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$, który został rozdrobniony mechanicznie wraz z substancją otoczkującą w młynie obrotowo – wibracyjnym na sucho. Dobrany eksperymentalnie czas mielenia wynosił około 3 – 4 godzin. Udział substancji otoczkującej wynosił około 0,01 % na 100 g mielonej substancji.

4.2.1 Metodyka prowadzenia badań

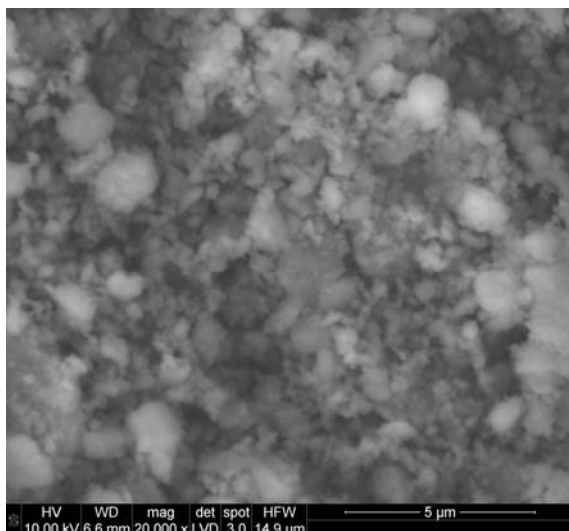
W celu określenia wielkości otrzymanych ziarn nanocząstek związków glinu przeprowadzono badania na mikroskopie skaningowym (SEM – *Scanning Electron*

Microscope). Badania przeprowadzono na Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, wykorzystując mikroskop FEI Nora 200 Nano SEM. Metoda pomiaru polega na bombardowaniu próbki wiązką elektronów, skanując jej powierzchnię. Pod wpływem wiązki elektronów próbka emituje różne sygnały, które są rejestrowane za pomocą odpowiednich detektorów, a następnie przetwarzane na obraz próbki. Obraz oglądany w skaningowej mikroskopii elektronowej nie jest obrazem rzeczywistym. Widzimy obraz, który jest wirtualnym obrazem skonstruowanym na bazie sygnałów emitowanych przez próbkę. Dzieje się to poprzez zeskanowanie linii po linii prostokątnego obszaru na powierzchni próbki. Obszar skanowania odpowiada fragmentowi próbki oglądanej na obrazie. W każdym momencie czasu wiązka oświetla tylko jeden punkt w obszarze skanowania. Przeszczanie się wiązki od punktu do punktu wywołuje zmiany w generowanym przez nią sygnale. Zmiany te odzwierciedlają zróżnicowanie próbki w poszczególnych punktach. Sygnał wyjściowy jest serią danych analogowych, które w nowoczesnych mikroskopach są przetwarzane na serię wartości liczbowych, z których tworzony jest obraz cyfrowy [75].

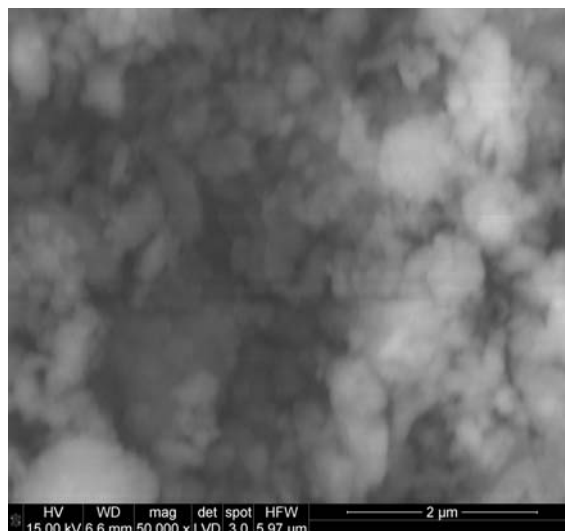
Przeprowadzono również pomiary wielkości cząstek na urządzeniu Nanosizer – ZS firmy Malvern Instruments. Pozwoliło to określić podstawowe parametry opisujące cząsteczki w zawiesinie, czyli: wielkość cząstek o rozmiarach od 0,6 nanometra do około 6 mikrometrów. Pomiar wielkości cząstek opiera się na zjawisku ruchów Browna i technice dynamicznego rozpraszania światła (Dynamic Light Scattering). Pomiar może być przeprowadzany zarówno w wodzie jak i roztworach niewodnych, a zastosowanie dezintegratora ultradźwiękowego w trakcie przygotowywania próbki pozwala na skuteczne rozbijanie aglomeratów i pomiar rzeczywistych rozmiarów cząstek. Analiza ziarnowa umożliwiła określenie udziału objętościowego oraz udziału liczbowego cząstek.

4.2.2 Wyniki analizy ziarnowej

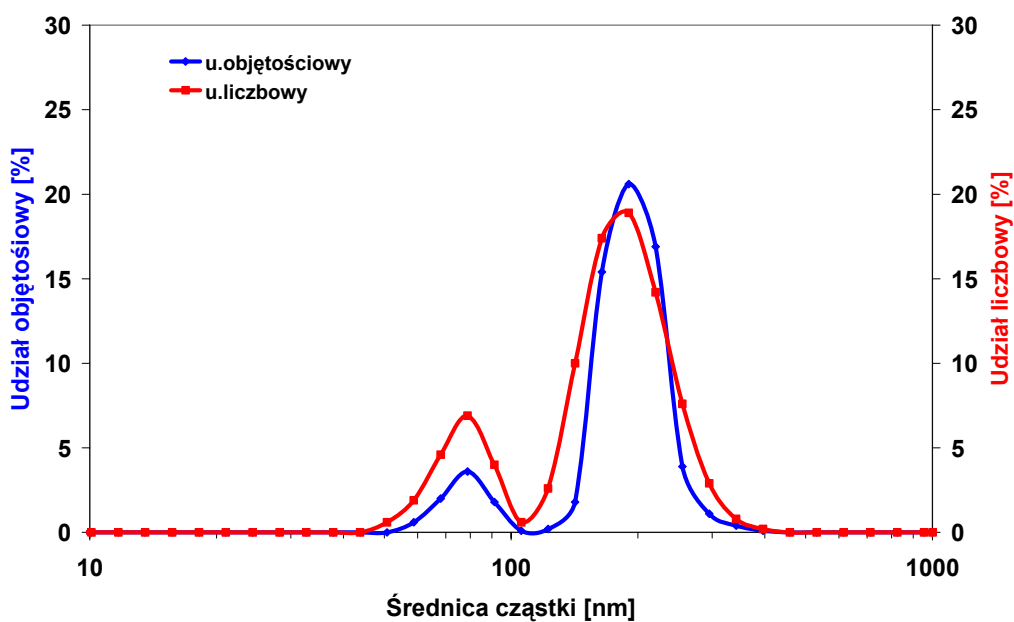
Wyniki otrzymane z obserwacji mikroskopowych oraz analizy ziarnowej przedstawiają rysunki 4.2.2.1 – 4.2.2.3.



Rys. 4.2.2.1 Zdjęcie SEM nanocząstek związków glinu przy powiększeniu 20 000 razy.



Rys. 4.2.2.2 Zdjęcie SEM nanocząstek związków glinu przy powiększeniu 50 000 razy.



Rys. 4.2.2.3 Analiza ziarnowa udziału objętościowego oraz liczbowego nanocząstek związków glinu.

Z przedstawionych analiz SEM oraz analizy ziarnowej wynika, że związki glinu zostały rozdrobnione do wielkości ziarn poniżej 1 μm . Wielkość ziarn mieści się w granicach od 50 do 300 nm. Największy udział zarówno objętościowy jak i ilościowy posiadają cząstki wielkości około 200 nm. Tak zmielone nanocząstki związków glinu poddano analizie i naniesiono na powierzchnię szkła przemysłowych sodowo – wapniowo – krzemianowych [76, 77, 78].

4.3 Określenie parametrów techniczno – technologicznych procesu uszlachetniania nanocząstkami związków glinu

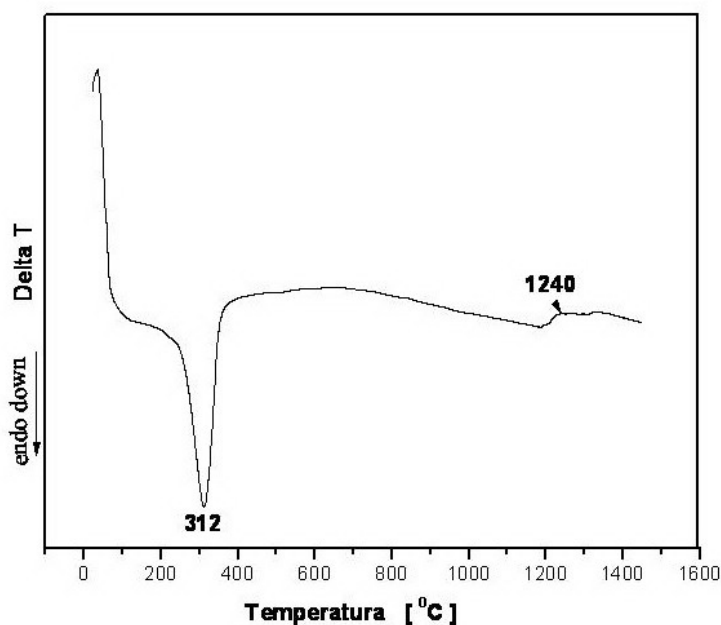
4.3.1 Metodyka prowadzenia badań

Przygotowane nanocząstki związków glinu zostały poddane analizie DTA/DSC w celu określenia przebiegu przemian fazowych, zachodzących w trakcie ogrzewania nanocząstki związków glinu. Rejestracji wyników dokonano przy pomocy termoanalyzera DTA – 7 firmy Perkin – Elmer. Pomiary prowadzono w atmosferze azotu. Próbkę nanocząstek związków glinu o masie 60 mg ogrzewano w tyglach platynowych ze stałą szybkością grzania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$, od temperatury pokojowej do 1450°C .

W celu identyfikacji faz krystalicznych pojawiających się w wyniku wygrzewania próbek nanocząstek związków glinu poddawano je analizie metodą rentgenograficzną (XRD) przy wykorzystaniu Dyfraktometru X'Pert Philips Pananalitical.

4.3.2 Wyniki pomiarów

Uzyskane wyniki z analizy DTA przedstawia rysunek 4.3.2.1.



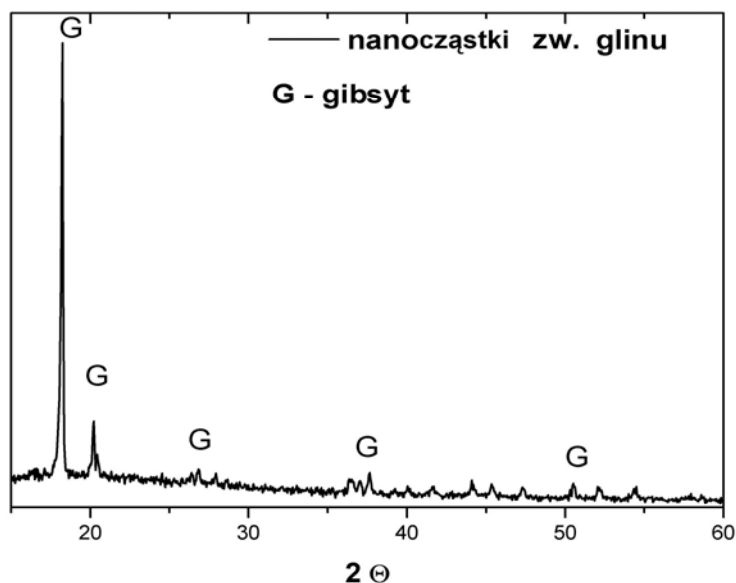
Rys. 4.3.1 Analiza termiczna DTA nanocząstek związków glinu.

Pomiary DTA pozwoliły określić występowanie dwóch efektów termicznych:

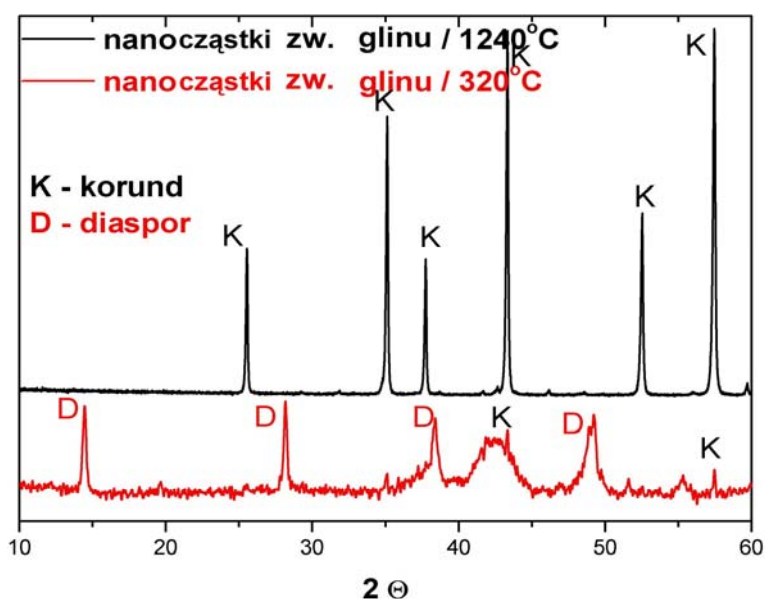
- efektu endotermicznego w temperaturze 312^oC;
- efektu egzotermicznego, którego początek ma miejsce w temperaturze 1240^oC.

Po uzyskaniu wyników analizy termicznej nanocząstki poddano obróbce termicznej w zakresie temperatur występowania efektów endo i egzotermicznego. Wygrzewanie nanocząstek przeprowadzono w zakresie temperatur 320^oC oraz 1240^oC [77, 78].

Nanocząstki związków glinu po obróbce termicznej oraz nanocząstki bez obróbki poddano analizie metodą rentgenograficzną (XRD) w celu określenia rodzaju faz krystalicznych. Otrzymane wyniki przedstawiają rysunki 4.3.2.2, 4.3.2.3.



Rys. 4.3.2 Dyfraktogram nanocząstek związków glinu bez obróbki.



Rys. 4.3.3 Dyfraktogram nanocząstek związków glinu wygrzewanych w temperaturach 320 °C i 1240 °C przez 1h.

Badania XRD nanocząstek związków glinu uzyskanych po rozdrobieniu mechanicznym (nanocząstki podstawowe) potwierdziły występowanie fazy gipsytowej $\text{Al}(\text{OH})_3$. Natomiast badania XRD przeprowadzone na próbkach wygrzewanych w temperaturach, które określono badaniami DTA wykazały, obecność w temperaturze efektu endotermicznego 320°C – diasporu $\text{AlO}(\text{OH})$ natomiast w temperaturze efektu egzotermicznego 1240°C – korundu (α Al_2O_3) [76, 77].

Przygotowane w ten sposób nanocząstki związków glinu były następnie nanoszone na powierzchnię podgrzanego szkła (uszlachetnianie „na gorąco”) lub też na zimną powierzchnię szkła (uszlachetnianie „na zimno”) a następnie wygrzewane w temperaturze bliskiej temperaturze transformacji.

5. *Badanie struktury powierzchni szkieł sodowo – wapniowo – krzemianowych*

Po określeniu wielkości ziarn oraz określeniu faz występujących podczas ogrzewania nanocząstek związków glinu, zostały one następnie napyłone na powierzchnię szkła. W wyniku napyłania nanocząstek związków glinu na powierzchnię szkła i obróbce w zakresie temperatur transformacji uzyskujemy modyfikację struktury powierzchni szkła poprzez jony glinu.

5.1 *Metodyka prowadzenia badań*

W celu określenia jakości powierzchni szkła oraz analizy składu chemicznego warstwy powstałej w wyniku uszlachetniania nanocząstkami związków glinu wykorzystano metodę mikroskopii skaningowej wraz analizą EDAX.

Dla potwierdzenia obserwacji mikroskopii skaningowej (SEM) przeprowadzono badania powierzchni szkła na mikroskopie sił atomowych (AFM - *Atomic Force Microscope*). Uzyskano mikroskopowe mapy, opisujące zarówno ukształtowanie powierzchni, jak również jej własności takie jak tarcie, adhezja, rozkład ładunku elektrostatycznego, czy struktura domen magnetycznych. Przeprowadzenie pomiaru nie wymaga skomplikowanych procedur przygotowania badanej próbki i może być dokonane zarówno w powietrzu, jak i w cieczy, czy w próżni. AFM daje możliwość wykonania precyzyjnego pomiaru za pomocą zwykłej detekcji ruchów w pionie ostrza sunącego po powierzchni próbki. Występowanie sił magnetycznych, elektrostatycznych i oddziaływań międzyatomowych pomiędzy atomami ostrza i badanej powierzchni pozwala na obrazowanie powierzchni. Ostrze to jest przymocowane do sprężyny (dźwigni), której odchylenie umożliwia wyznaczenie siły oddziaływania międzyatomowego pomiędzy atomami ostrza i badanej powierzchni. Mapa sił dla każdego punktu powierzchni próbki jest przetwarzana komputerowo na obraz. Pomiar ugięcia dźwigni jest dokonywany metodami optycznymi. Czułość odczytu ugięcia dźwigni sięga dziesiątych części angstroma [75].

Przeprowadzono również badania magnetycznego rezonansu jądrowego (Al^{27} MAS-NMR – *Nuclear Magnetic Resonance*). Metoda ta polega na wzbudzaniu spinów jądrowych znajdujących się w zewnętrznym polu magnetycznym poprzez szybkie zmiany pola magnetycznego a następnie rejestrację promieniowania elektromagnetycznego powstającego na skutek zjawisk relaksacji, gdzie przez

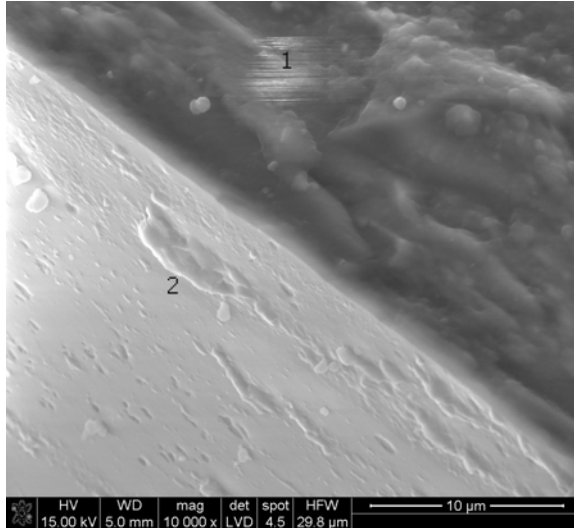
relaksację rozumiemy powrót układu spinów jądrowych do stanu równowagi termodynamicznej [75].

Kolejną metodą, która pozwoliła określić obecność warstwy na powierzchni szkła była rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Spektroskopia fotoelektronów wykorzystująca promieniowanie rentgenowskie jest jedną z podstawowych metod badania struktury elektronowej ciał stałych. Metoda ta polega na rejestrowaniu elektronów wyemitowanych z próbki pod wpływem oświetlenia jej fotonami. Liczba wyemitowanych elektronów jest analizowana w funkcji ich energii kinetycznej. Oświetlenie próbki prowadzi do emisji elektronów z powierzchni próbki jak również z jej warstwy przypowierzchniowej 0,5 nm – 7,5 nm. Kształt widma zależy od prawdopodobieństw przejść optycznych oraz rozkładu gęstości stanów elektronowych biorących w nich udział [79].

Podjęto również próbę określenia grubości warstwy powstałej w wyniku napyłania nanocząstek związków glinu na powierzchnię szkła. W tym celu wykorzystano metodę elipsometryczną, która opiera się na pomiarze stanu polaryzacji światła odbitego od badanej powierzchni. W metodach tych wykorzystuje się zjawisko polegające na tym, że stan polaryzacji liniowo spolaryzowanej monochromatycznej wiązki światła ulega zmianie w wyniku jej odbicia od badanej powierzchni ciała. Badania wykonano na elipsometrze PQSA (nazywanym także zerowym lub kompensacyjnym) pomiędzy polaryzatorem a próbką umieszcza się kompensator (płytkę ćwierćfalową Q) dla danej długości fali oświetlającego próbkę promieniowania światła. Pomiar w elipsometrze PQSA polega na znalezieniu takiego położenia katowego elementów obrotowych (polaryzatora, kompensatora i analizatora), aby natężenie światła padającego na fotodetektor osiągnęło wartość minimalną. Następuje to wtedy, gdy stan polaryzacji eliptycznej po przejściu przez kompensator jest sprowadzony do polaryzacji liniowej w wyniku odbicia. Światło takie jest następnie wygaszane przez odpowiednio zorientowany analizator. Elipsometria kompensacyjna jest najdokładniejszą nieniszczącą i bezkontaktową metodą optyczną umożliwiającą wyznaczanie grubości cienkich warstw i ich współczynników załamania. Jest to metoda, która może być stosowana do pomiaru grubości również warstw mniejszych niż 10 nm [80].

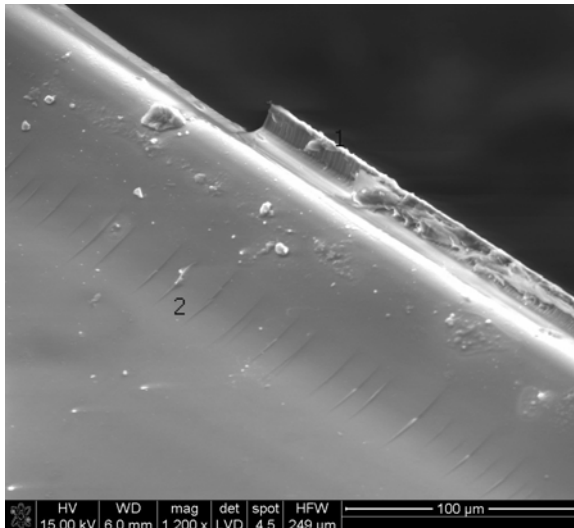
5.2 Wyniki obserwacji mikroskopowych wraz z analizą EDAX

Obserwacje w mikroskopie skaningowym wykazały, że w wyniku napyłania nanocząstek związków glinu na powierzchnię szkła i obróbce w zakresie temperatur transformacji uzyskujemy modyfikację struktury warstwy powierzchniowej szkła poprzez jony glinu (rys. 5.2.1).

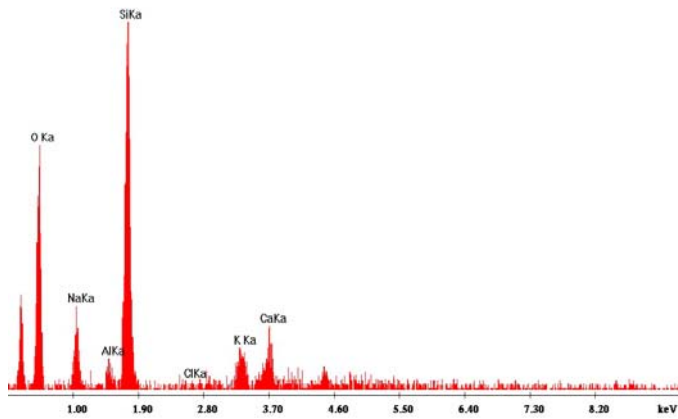


Rys. 5.2.1 Obraz SEM powierzchni: 1) szkła podstawowego, 2) szkła z warstwą nanocząstek związków glinu.

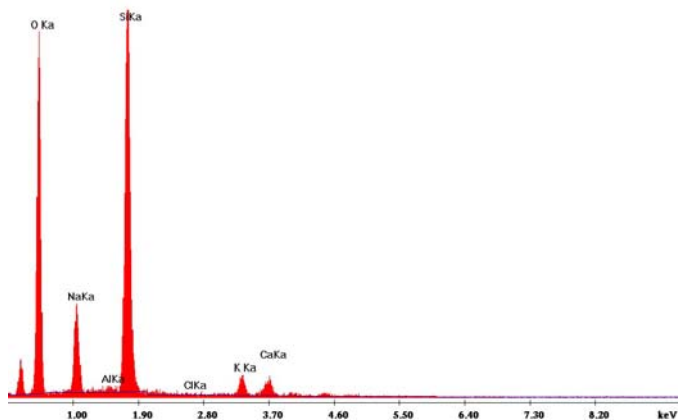
Analiza EDAX składu chemicznego powierzchni wykazuje wzrost zawartości glinu (Al) w warstwie powierzchniowej szkła w porównaniu ze szkłem podstawowym (rys. 5.2.2 – 5.2.6).



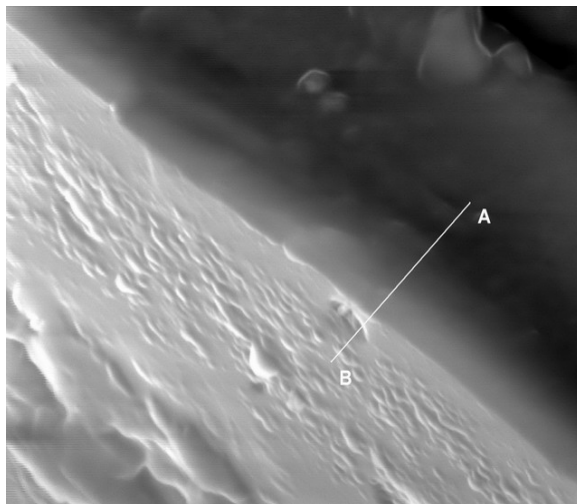
Rys. 5.2.2 Obraz SEM przełamu szkła.



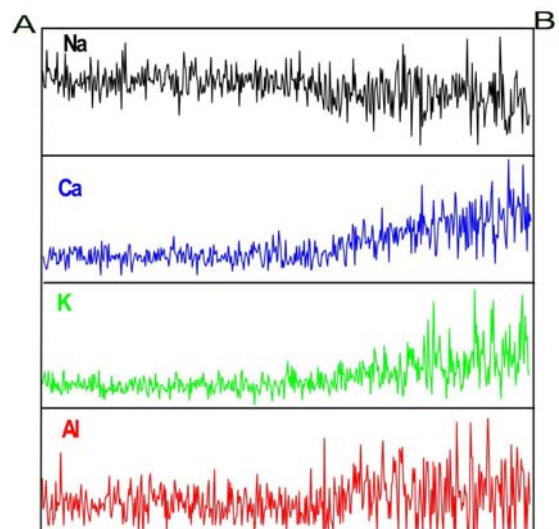
Rys. 5.2.3 Analiza EDAX warstwy szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu w punkcie 1.



Rys. 5.2.4 Analiza EDAX powierzchni szkła podstawowego w punkcie 2.



Rys. 5.2.5 Obraz SEM szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu.



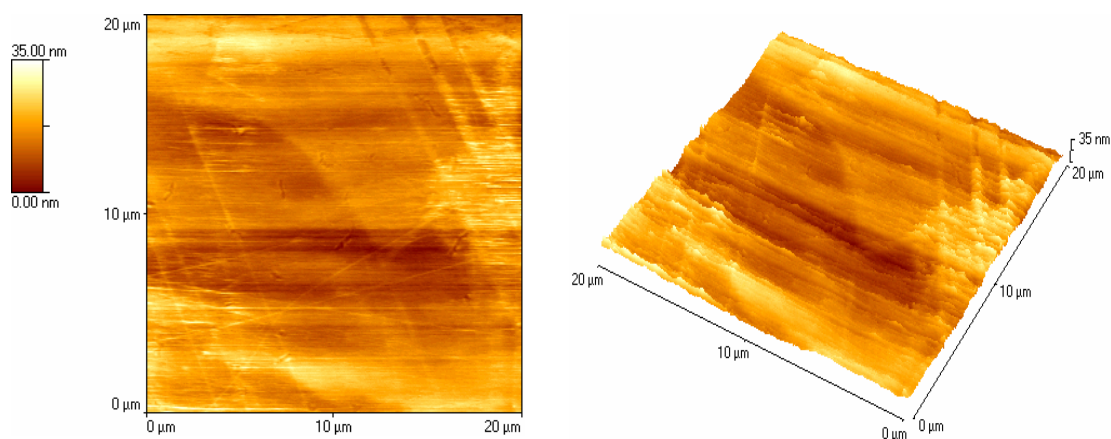
Rys. 5.2.6 Analiza liniowa szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu (linia, rys. 5.2.5)

Obserwacje mikroskopowe wykazały, iż na powierzchni szkła znajduje się bardzo cienka warstwa glinu co potwierdziła również analiza EDAX. W szkłe uszlachetnionym nanocząstkami związków glinu znajduje się znacznie większa zawartość glinu (około

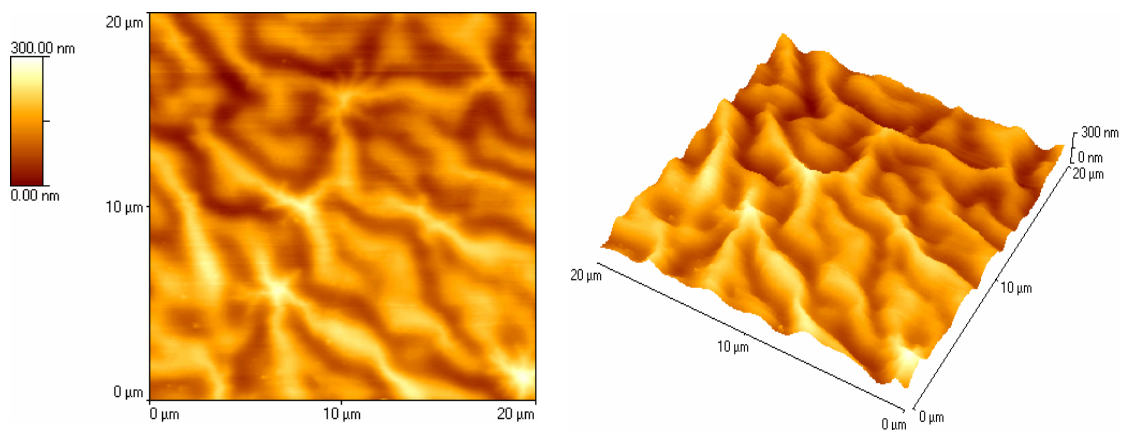
1,58 % wag.) niż w szkło podstawowym (około 0,56 % wag.). Badania przeprowadzono dla szkła gospodarczego, które teoretycznie nie powinno zawierać glinu w swoim składzie. Takie ilości glinu mogą pochodzić z zanieczyszczeń surowców, wykorzystywanych do sporządzenia zestawów szklarskich [81, 82].

5.3 Wyniki mikroskopii sił atomowych AFM

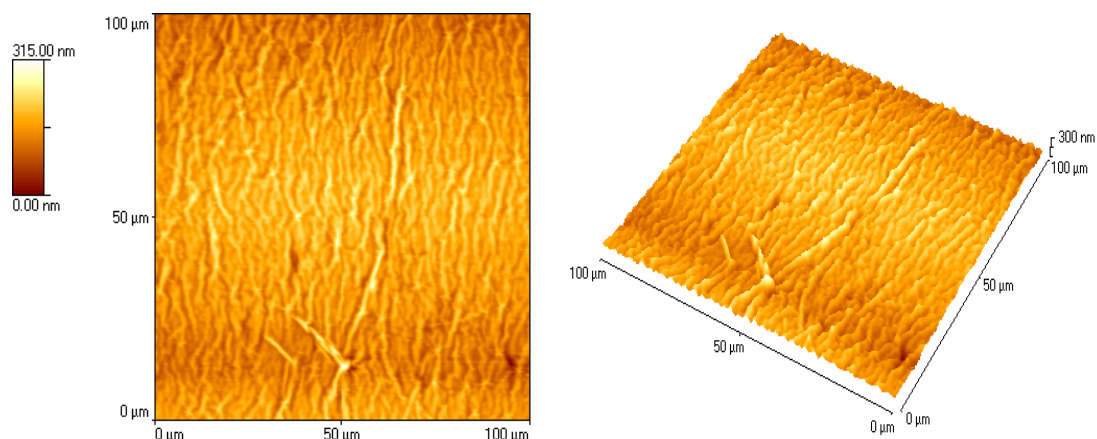
W celu uzupełnienia obserwacji na mikroskopie skaningowym przeprowadzono analizę powierzchni szkła podstawowego oraz uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu na mikroskopie sił atomowych AFM. Badania wykonano wykorzystując mikroskop sił atomowych firmy Digital Instruments model Nanoscope E. Badanie przeprowadzono na Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki w Katedrze Biomateriałów. Pomiar przeprowadzono z użyciem ostrza próbującego wykonanego z azotku krzemu (Si_3N_4) firmy Veeco. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunkach 5.3.1 – 5.3.3.



Rys. 5.3.1 Obraz AFM powierzchni szkła podstawowego.



Rys. 5.3.2 Obraz AFM powierzchni szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu dla powierzchni skanowania 20 x 20 μm.



Rys. 5.3.3 Obraz AFM powierzchni szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu dla powierzchni skanowania 100 x 100 μm .

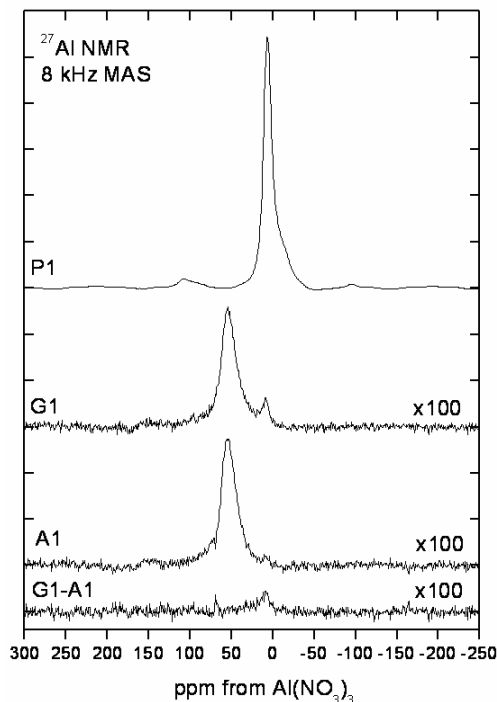
Na podstawie obrazów mikroskopowych AFM stwierdzono, że powierzchnia szkła uszlachetniona nanocząstkami związków glinu uległa znacznej modyfikacji. Na powierzchni szkła pojawiła się warstwa glinu, której nie zaobserwowano na szkłe podstawowym [81, 82].

5.4 Wyniki rezonansu magnetycznego NMR

Pomiary widm magnetycznego rezonansu jądrowego (Al^{27} MAS-NMR) zostały wykonane w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie. Zastosowano metodę wysokiej zdolności rozdzielczej w ciele stałym opartą na wirowaniu próbki pod kątem magicznym. Spektrometr impulsowy MRJ współpracował z magnesem nadprzewodzącym firmy Magnex i sondą MAS typu HP-WB firmy Bruker. Próbki proszkowe umieszczone w rotorze cyrkonowym były wirowane pod kątem magicznym z częstotliwością 8 kHz.

Badania przeprowadzone zostały dla nanocząstek związków glinu oraz szkła gospodarczego podstawowego oraz uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu. Analiza wykazała, iż glin w proszku (P1) używany do nanoszenia na powierzchnię szkła w celu uszlachetnienia jest w koordynacji oktaedrycznej. Widma próbek A1 i G1 pomnożone zostały przez 100, co świadczy o tym, że zawartość glinu w tych próbkach jest poniżej 1%. W próbkach A1 oraz G1 widoczny jest pik charakterystyczny dla glinu w koordynacji tetraedrycznej. Sygnał ten pochodzi od szkła badanego, w którym glin w takich ilościach procentowych wprowadzany jest z piaskiem szklarskim. Niemniej jednak w próbce G1 widoczny jest dodatkowy, mały sygnał od glinu w koordynacji

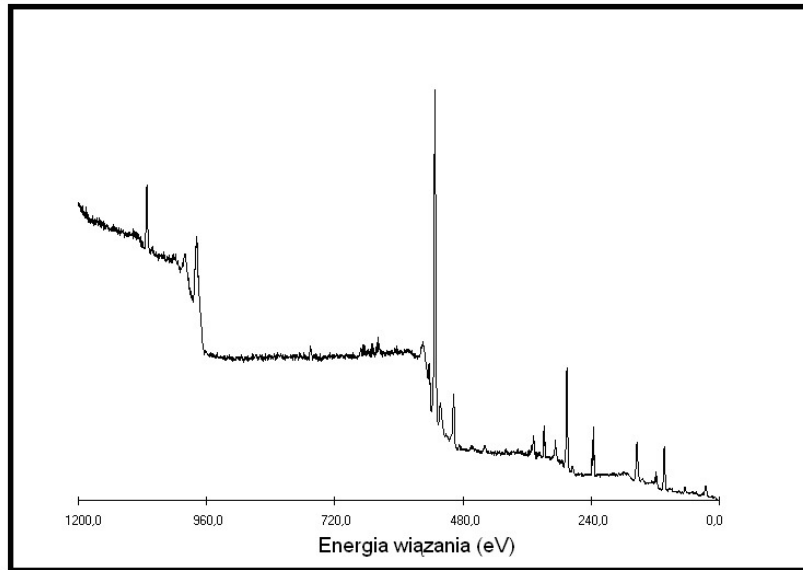
oktaedrycznej. Może to świadczyć o tworzeniu się cienkiej warstwy na powierzchni szkła, w której glin znajduje się w ugrupowaniach $[AlO_6]$. (rys. 5.4.1) [82].



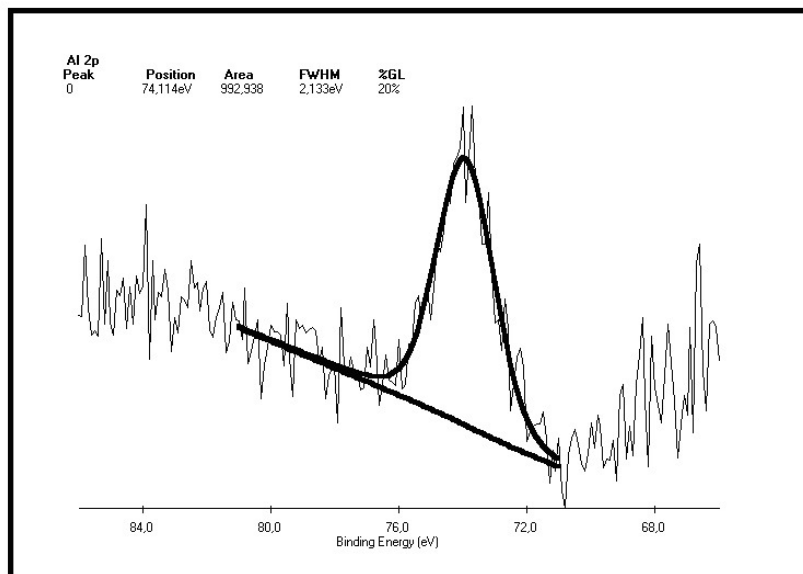
Rys. 5.4.1 Widmo Al^{27} MAS-NMR nanocząstek związków glinu (P1), sproszkowanego szkła podstawowego (A1), oraz sproszkowanego szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu (G1).

5.5 Wyniki rentgenowskiej spektroskopii fotoelektrycznej XPS

Pomiary XPS wykonano na spektrometrze firmy VSW wyposażonym w analizator hemisferyczny o średnicy 500 mm. Do wzbudzania emisji fotoelektronów stosowano promieniowanie rentgenowskie. Widmo było kalibrowane w oparciu o położenie pasma węgla. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 5.5.1 – 5.5.2.



Rys. 5.5.1 Widmo przeglądowe szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu.



Rys. 5.5.2 Widmo XPS – obszar charakterystyczny dla glinu.

Badania rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej XPS potwierdziły obecność warstwy powstałej na powierzchni szkła wyniku napyłania nanocząstkami związków glinu. Energia wiązań o wielkości około 74 eV jest charakterystyczna dla tlenku glinu (Al_2O_3).

5.6 Wyniki elipsometrii kompensacyjnej

Badania kompensacyjnej PQSA zostały przeprowadzone na Politechnice Krakowskiej w Instytucie Fizyki na elipsometrze monochromatycznym EL – 4 oraz elipsometrze SENTECH 400 przy $\lambda = 633$ [nm] i różnych kątach padania wiązki światła.

Z przeprowadzonych badań wynika, że warstwa naniesiona na powierzchnię szkła jest grubości około 59 nm w przypadku elipsometru EL – 4 natomiast pomiary na elipsometrze SEMTECH 400 wskazują na istnienie warstwy o grubości około 61 nm. Dlatego też można przyjąć, że warstwa która, powstaje po napyleniu nanocząstkami związków glinu ma średnią grubość 60 nm.

6. Badanie właściwości fizykochemicznych szkieł uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu

6.1 Badanie odporności hydrolitycznej powierzchni

Badania odporności hydrolitycznej powierzchni szkła przeprowadzono na opakowaniach szklanych o pojemności 125 ml oraz butelkach o pojemności 100 ml.

6.1.1 Metodyka badań

Badanie odporności powierzchni wyrobów szklanych na działanie wody przeprowadzono według normy PN-ISO 4802-1 [83]. Norma zawiera metodę oznaczania odporności hydrolitycznej wewnętrznych powierzchni pojemników szklanych poddanych oddziaływaniu wody w temperaturze $121^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ przez 60 min \pm 1 min. Odporność jest oznaczana przez miareczkowanie kwasem solnym odpowiedniej części roztworu ekstrakcyjnego otrzymanego w wyniku przeprowadzonych badań (tabela 6.1.1.1). Odporność jest odwrotnie proporcjonalna do objętości zużytego kwasu

Tabela 6.1.1.1 Maksymalne wartości odporności hydrolitycznej powierzchni pojemników metodą miareczkowania wg normy PN-ISO 4802-1 [83].

Pojemność pojemnika [ml]	Maksymalne wartości zużytego do miareczkowania roztworu kwasu solnego [c/HCl]=0,01 mol/l] na 100 ml roztworu ekstrakcyjnego, ml/100ml			
	Klasy HC1 i HC2	Klasa HC3	Klasa HCB	Klasa HCD
Do 1 włącznie	2,0	20,0	4,0	32,0
Od 1 do 2	1,8	17,6	3,6	28,0
Od 2 do 5	1,3	13,2	2,6	21,0
Od 5 do 10	1,0	10,2	2,0	17,0
Od 10 do 20	0,80	8,1	1,6	13,5
Od 20 do 50	0,60	6,1	1,2	9,8
Od 50 do 100	0,50	4,8	1,0	7,8
Od 100 do 200	0,40	3,8	0,80	6,2
Od 200 do 500	0,30	2,9	0,60	4,6
Powyżej 500	0,20	2,2	0,40	3,6

Przeprowadzono również badania odporności chemicznej zgodnie z certyfikatem zgodności GOST – R w firmie Stholzle w Częstochowie. Badanie to pozwala określić klasę hydrolityczną wewnętrznej powierzchni butelek szklanych. Procedura przeprowadzonego badania [84]:

- butelki do badania należy wymyć gorącą wodą i następnie przepłukać trzy razy wodą destylowaną;
- butelki następnie napełnić do trzech czwartych wodą destylowaną, zatkać folią aluminiową i postawić w kąpeli wodnej. Woda w kąpeli ma być na tym samym poziomie, co w butelkach;
- po doprowadzeniu kąpeli wodnej do wrzenia. Wrzenie ma być umiarkowane bez uderzeń;
- butelki powinny pozostać we wrzącej kąpeli przez 60 minut;
- po wygrzaniu butelek przelać roztwór do odpowiednich kolb;
- roztwór schłodzić pod bieżącą wodą;
- za pomocą pipety przenieść z każdej kolby po 50 ml roztworu do kolby 100 ml i 150 ml. Do każdej z tych kolb wprowadzić dwie krople roztworu wskaźnika czerwieni metylowej i natychmiast przeprowadzić miareczkowanie kwasem solnym (0,01 N), aż kolor przejdzie z żółtego w czerwony. Równocześnie należy przygotować roztwór porównawczy z wody destylowanej (50 ml) [84].

6.1.2 Wyniki odporności hydrolitycznej

Analizie poddano 10 pojemników szklanych o pojemności 125 ml ze szkła podstawowego oraz uszlachetnionego wewnątrznanocząstkami związków glinu. Wyniki miareczkowania przedstawione są w tabeli 6.1.2.1, 6.1.2.2.

Tabela 6.1.2.1 Ilość HCl zużytego do miareczkowania dla szkieł podstawowych.

Szkieł podstawowe	
Lp.	Wartość zużytego do miareczkowania HCl na 100 ml roztworu ekstrakcyjnego [ml/100ml]
1	3,80
2	3,50
3	3,00
4	3,60
5	3,80
6	3,20
7	3,40
8	3,50
9	3,80
10	3,60
	3,52

Tabela 6.1.2.2 Ilość HCl zużytego do miareczkowania dla szkieł uszlachetnionych nanocząsteczkami związków glinu.

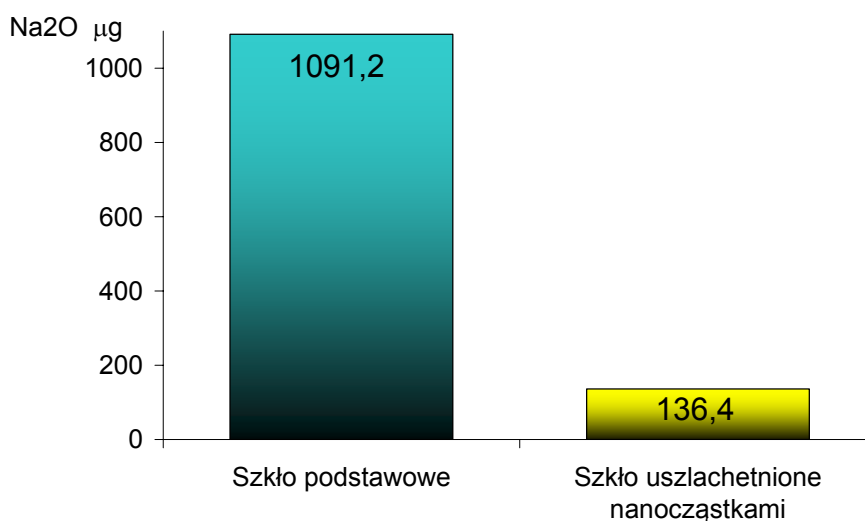
Szkła uszlachetnione nanocząstkami związków glinu	
Lp.	Wartość zużytego do miareczkowania HCl na 100 ml roztworu ekstrakcyjnego [ml/100ml]
1	0,40
2	0,50
3	0,20
4	0,40
5	0,50
6	0,30
7	0,20
8	0,50
9	0,30
10	0,40
0,37	

Wyniki badania można również wyrazić w mikrogramach tlenku sodu (Na_2O) na 100 ml roztworu ekstrakcyjnego (tabela 6.1.2.3, rys. 6.1.2.1).

1ml zużytego roztworu $[\text{c}(\text{HCl})=0,01 \text{ mol/l}] = 310 \mu\text{g}$ tlenku sodu

Tabela 6.1.2.3 Ilość tlenku sodu na 100 ml roztworu ekstrakcyjnego.

Ilość tlenku sodu μg	
Szkło podstawowe	1091,2
Szkło uszlachetnione nanocząstkami związków glinu	136,4



Rys. 6.1.2.1 Ilość tlenku sodu na 100 ml roztworu ekstrakcyjnego.

Pojemniki poddane badaniu powinny być klasyfikowane zgodnie z tabelą 6.1.2.1 odpowiednio do ilości kwasu solnego zużytego do miareczkowania przy stosowaniu metody opisanej w normie PN-ISO 4802-1. W celu rozróżnienia pojemników o odporności hydrolytycznej klasy HC 1 i odporności hydrolytycznej klasy HC 2 poddano próbki wytrawieniu w kwasie fluorowodorowym i ponownemu badaniu (tabela 6.1.2.4).

Tabela 6.1.2.4 Ilość zużytego do miareczkowania HCl dla szkieł uszlachetnionych nanocząsteczkami związków glinu.

Szko uszlachetnione nanocząstkami związków glinu po wytrawieniu	
Lp.	Wartość zużytego do miareczkowania HCl na 100 ml roztworu ekstrakcyjnego [ml/100ml]
1	3,20
2	3,50
3	2,70
4	3,30
5	3,40
6	2,90
7	3,40
8	3,50
9	3,10
10	3,60
	3,26

Uzyskane wyniki są znacznie większe niż wyniki z pierwszego miareczkowania i zbliżone do wartości odpowiadających klasie pojemników o odporności hydrolytycznej HC3 (1010,6 µg Na₂O). Świadczy to o tym, że pojemniki poddane uszlachetnieniu

posiadają odporność hydrolityczną HC2. Można, więc stwierdzić, że zmodyfikowana powierzchnia szkła nanocząstkami związków glinu według przeprowadzonych badań charakteryzują się podwyższoną odpornością hydrolityczną z klasy HC3 do HC2 [78].

Badania odporności wewnętrznej powierzchni butelek według normy GOST – R przeprowadzono na butelkach o pojemności 100 ml a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 6.1.2.5.

Tabela 6.1.2.5 Ilości HCl zużytego do miareczkowania butelek uszlachetnionych fluorem oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Wartość zużytego do miareczkowania HCl butelek uszlachetnionych metodą przemysłową	Wartość zużytego do miareczkowania HCl uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu
0,74	0,44
0,73	0,48
0,76	0,50
0,76	0,44
0,75	0,49
0,75	0,47

Butelki uszlachetnione nanocząstkami związków glinu charakteryzują się podwyższoną klasą hydrolityczną (145,7 $\mu\text{g Na}_2\text{O}$) w porównaniu z butelkami uszlachetnionymi fluorem (232,5 $\mu\text{g Na}_2\text{O}$).

6.2 Badanie mikrotwardości

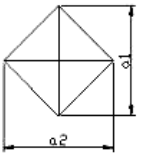
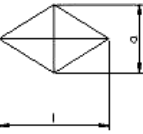
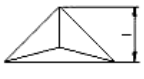
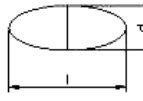
Twardością nazywa się odporność materiału na obciążenie (wnikanie wgłębnika) skupione na bardzo małej powierzchni. Jest to istotna cecha materiału, w tym przypadku warstwy powierzchniowej, określające jej właściwości użytkowe, na przykład podatność na ścieranie i zarysowanie.

6.2.1 Metodyka badań

Pomiary mikrotwardości dokonywane są przy małych i bardzo małych obciążeniach, z tego względu przy ich pomocy można dokonywać pomiarów twardości elementów bardzo małych lub o niewielkiej grubości, warstw bardzo płytko nawęglanych, azotowanych i chromowanych, twardości poszczególnych składników strukturalnych stopów (np.: perlit, ferryt, cementyt), rozkładu twardości w spoinach, twardości materiałów ściernych, itp..

Pomiary mikrotwardości przeprowadza się wieloma sposobami różniącymi się przede wszystkim kształtem wgłębnika i wynikającym z tego sposobem obliczania wartości mikrotwardości (rys. 6.2.1.1):

- metoda Vickersa – przy zastosowaniu penetratora w kształcie ostrosłupa o kącie wierzchołkowym 136° ,
- metoda Knoopa – przy zastosowaniu penetratora w kształcie ostrosłupa rombowego,
- metoda Chruszczowa – przy zastosowaniu penetratora w kształcie ostrosłupa trójściennego,
- metoda Grudzińskiego – przy zastosowaniu penetratora w kształcie podwójnego stożka.

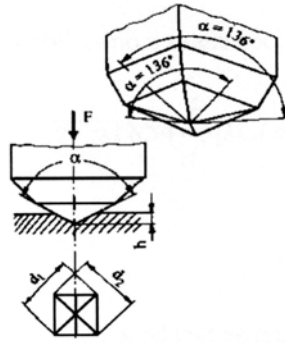
Metoda pomiaru mikrotwardości	Vickersa	Knoopa	Chruszczowa	Grudzińskiego
Wgłębnik i kształt odcisku	Ostrosłup 	Ostrosłup rombowy 	Ostrosłup trójścienny 	Podwójny stożek 

Rys. 6.2.1.1 Rodzaje wgłębników do pomiaru mikrotwardości.

Najczęściej stosowaną metodą pomiaru mikrotwardości jest metoda Vickersa, Zasada pomiaru mikrotwardości HV metodą Vickersa polega na zastosowaniu małych obciążeń, oraz przy użyciu dokładnie wykonanego wgłębnika, gładkości badanej powierzchni i innych elementów mających wpływ na wynik pomiaru.

Ostrosłup diamentowy wgłębnika powinien mieć między przeciwległymi ścianami kąt (α) równy $136^\circ 20'$ (rys. 6.2.1.2). Wszystkie ściany ostrosłupa powinny być jednakowo nachylone do osi z dokładnością do $20'$. Wierzchołek powinien być ostro zakończony, dopuszczalna długość krawędzi do $0,5 \mu\text{m}$. Ostrosłup powinien być wypolerowany i nie powinien wykazywać pęknięć, zadrapań lub innych wad

widocznych przy powiększeniu 50 - krotnym. Robocza część wgłębnika i badana powierzchnia próbki powinny być w czasie próby suche wypolerowane i odfuszczone.



Rys. 6.2.1.2 Kształt piramidki w metodzie Vickersa oraz proces wykonania odcisku [49].

Tak przygotowaną próbkę przy pomocy ręcznej praski należy wprasować w cienką warstwę plasteliny znajdującej się na metalowej podstawie. Płytkę z umieszczoną na niej próbką mocuje się sprężystymi zaciskami na stoliku mikrotwardomierza. Przy pomocy śrub mikrometrycznych stolika przesuwano próbkę pod obiektyw mikroskopu. Miejsca dla zrobienia odcisku wybierano w taki sposób, aby odległość od jego środka od brzegu próbki nie była mniejsza niż podwójna wartość przekątnej odcisku. Następnie po obróceniu stolika w pozycję pracy obciążenia piramidką i przetrzymaniu wgłębnika w materiale przez czas około 10 sekund. Po odjęciu obciążenia i powrocie piramidki do pierwotnego położenia należy obrócić stolik w pozycję wyjściową i przy pomocy śruby mikrometrycznej stolika zmierzyć przekątne odcisku [49].

Wartość mikrotwardości obliczono z zależności:

$$HV = 1854 \cdot \frac{P}{d^2}$$

gdzie:

HV – mikrotwardość [kG/mm^2]

P – obciążenie piramidki [G]

d – przekątna odcisku [mm] (0,31 x odczyt ze śruby)

6.2.2 Wyniki mikrotwardości

Badanie mikrotwardości wykonano metodą Vickersa na mikrotwardościomierzu typu PMT – 3 zgodnie z normą PN-70/B-13150. Do badań wykorzystano próbki ze szkieł gospodarczych, opakowaniowych oraz float bezbarwnych i zielonych, których powierzchnię uszlachetniono nanocząsteczkami związków glinu a następnie próbki poddano obróbce termicznej „na zimno” i „na gorąco” w temperaturze 650°C (szkła gospodarcze), 620°C (szkła opakowaniowe), 700°C (szkła float) przez okres 10 min.. Na każdej z próbek wykonano 20 odcisków przy różnych obciążeniach piramidki diamentowej a wyniki pomiarów zostały uśrednione i przedstawione w tabelach 6.2.2.1 – 6.2.2.4.

Tabela 6.2.2.1 Wyniki pomiarów mikrotwardości badanych próbek szkieł float podstawowych, wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Lp.	Obciążenie piramidki [G]	Średnia arytmetyczna wielkości przekątnej d [μm]	Wartość mikrotwardości [GPa]	Średnia mikrotwardości badanych próbek [GPa]	Przyrost mikrotwardości [%]
SZKŁA FLOAT					
Szkła podstawowe					
A 01	20	15,72	1,50	1,49	-
A 02		15,81	1,48		
Szkła podstawowe wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min					
AT 01	20	14,60	1,74	1,72	15
AT 02		14,76	1,70		
Szkła napyłone nanocząstkami na zimno wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min					
AZ 1	20	12,00	2,58	2,64	77
AZ 2		12,00	2,58		
AZ 3		11,90	2,62		
AZ 4		11,75	2,69		
AZ 5		11,72	2,70		
AZ 6		11,75	2,69		
Szkła napyłone nanocząstkami na gorąco wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min					
AG 1	40	16,06	2,88	2,90	94
AG 2		15,97	2,91		
AG 3		16,03	2,89		
AG 4		16,00	2,90		
AG 5		15,93	2,91		
AG 6		15,97	2,92		

Tabela 6.2.2.2 Wyniki pomiarów mikrotwardości badanych próbek szkieł zielonych float podstawowych, wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Lp.	Obciążenie piramidki [G]	Średnia arytmetyczna wielkości przekątnej d [μm]	Wartość mikrotwardości [GPa]	Średnia mikrotwardości badanych próbek [GPa]	Przyrost mikrotwardości [%]
SZKŁA FLOAT ZIELONE					
Szklą podstawowe					
A 01Z	40	16,71	2,66	2,67	-
A 02Z		16,65	2,68		
Szklą podstawowe wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min					
AT 01Z	40	15,84	2,96	2,95	11
AT 02Z		15,87	2,94		
Szklą napyłone nanocząstkami na zimno wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min					
AZ 1Z	40	12,62	4,66	4,67	75
AZ 2Z		12,68	4,61		
AZ 3Z		12,56	4,70		
AZ 4Z		12,65	4,64		
AZ 5Z		12,56	4,70		
AZ 6Z		12,59	4,68		
Szklą napyłone nanocząstkami na gorąco wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min					
AG 1Z	40	12,03	5,13	5,05	90
AG 2Z		12,15	5,02		
AG 3Z		12,12	5,05		
AG 4Z		12,03	5,13		
AG 5Z		12,21	4,97		
AG 6Z		12,18	5,00		

Tabela 6.2.2.3 Wyniki pomiarów mikrotwardości badanych próbek szkieł opakowaniowych podstawowych, wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Lp.	Obciążenie piramidki [G]	Średnia arytmetyczna wielkości przekątnej d [μm]	Wartość mikrotwardości [GPa]	Średnia mikrotwardości badanych próbek [GPa]	Przyrost mikrotwardości [%]
SZKŁA OPAKOWANIOWE					
Szklą podstawowe					
B 01	20	12,74	2,28	2,26	-
B 02		12,87	2,24		
Szklą podstawowe wygrzewane w 620 °C przez okres 10 min					
BT 01	20	11,94	2,60	2,59	14
BT 02		12,00	2,58		

Szkła napyłone nanocząstkami na zimno wygrzewane w 620 °C przez okres 10 min					
BZ 1	40	13,83	3,88	3,89	72
BZ 2		13,80	3,90		
BZ 3		13,86	3,86		
BZ 4		13,64	3,99		
BZ 5		13,89	3,84		
BZ 6		13,83	3,88		
Szkła napyłone nanocząstkami na gorąco wygrzewane w 620 °C przez okres 10 min					
BG 1	50	15,10	4,07	4,13	83
BG 2		15,07	4,08		
BG 3		15,07	4,08		
BG 4		14,85	4,20		
BG 5		14,94	4,15		
BG 6		14,91	4,17		

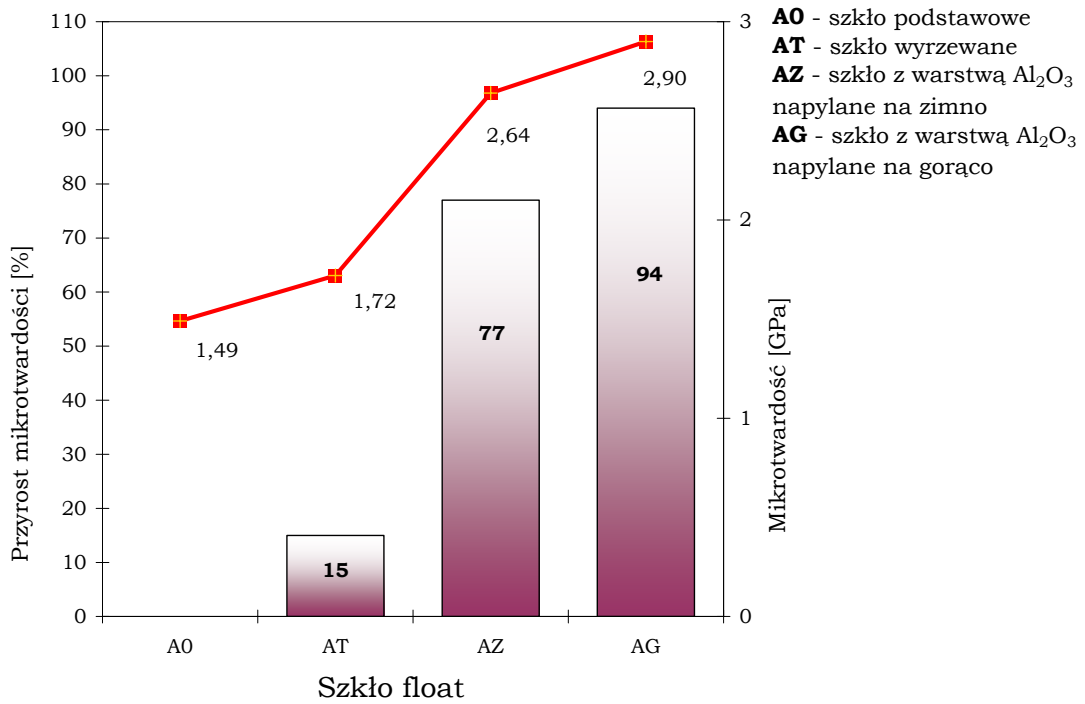
Tabela 6.2.2.4 Wyniki pomiarów mikrotwardości badanych próbek szkieł gospodarczych podstawowych, wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Lp.	Obciążenie piramidki [G]	Średnia arytmetyczna wielkości przekątnej d [μm]	Wartość mikrotwardości [GPa]	Średnia mikrotwardości badanych próbek [GPa]	Przyrost mikrotwardości [%]
SZKŁA GOSPODARCZE					
Szkła podstawowe					
C 01	40	16,03	2,89	2,90	-
C 02		15,97	2,91		
Szkła podstawowe wygrzewane w 650 °C przez okres 10 min					
CT 01	40	15,56	3,06	3,07	6
CT 02		15,50	3,09		
Szkła napyłone nanocząstkami na zimno wygrzewane w 650 °C przez okres 10 min					
CZ 1	40	12,28	4,92	4,85	67
CZ 2		12,25	4,95		
CZ 3		12,46	4,78		
CZ 4		12,49	4,75		
CZ 5		12,34	4,87		
CZ 6		12,37	4,85		
Szkła napyłone nanocząstkami na gorąco wygrzewane w 650 °C przez okres 10 min					
CG 1	40	11,78	5,34	5,31	83
CG 2		11,69	5,43		
CG 3		11,87	5,26		
CG 4		11,90	5,23		
CG 5		11,84	5,29		
CG 6		11,81	5,32		

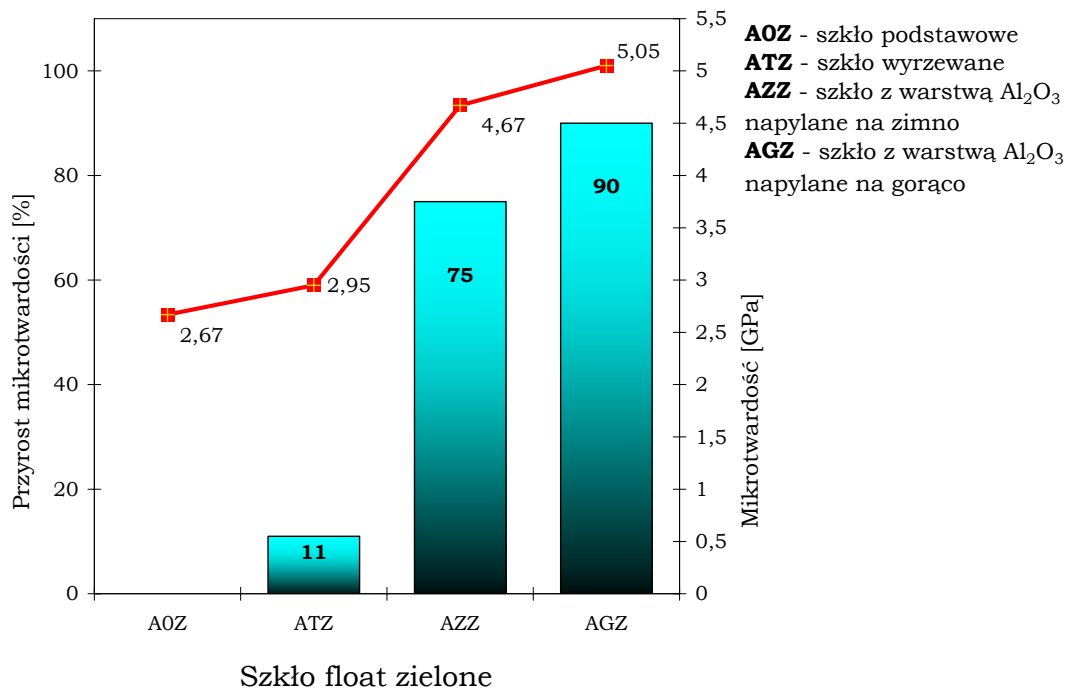
Obliczono również odchylenie standardowe oraz przedział ufności dla wszystkich badanych próbek. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 6.2.2.5. Przyrost mikrotwardości oraz wartości mikrotwardości przedstawiono na rysunkach 6.2.2.1 – 6.2.2.4.

Tabela 6.2.2.5 Odchylenie standardowe oraz przedział ufności dla szkieł poddanych badaniu mikrotwardości.

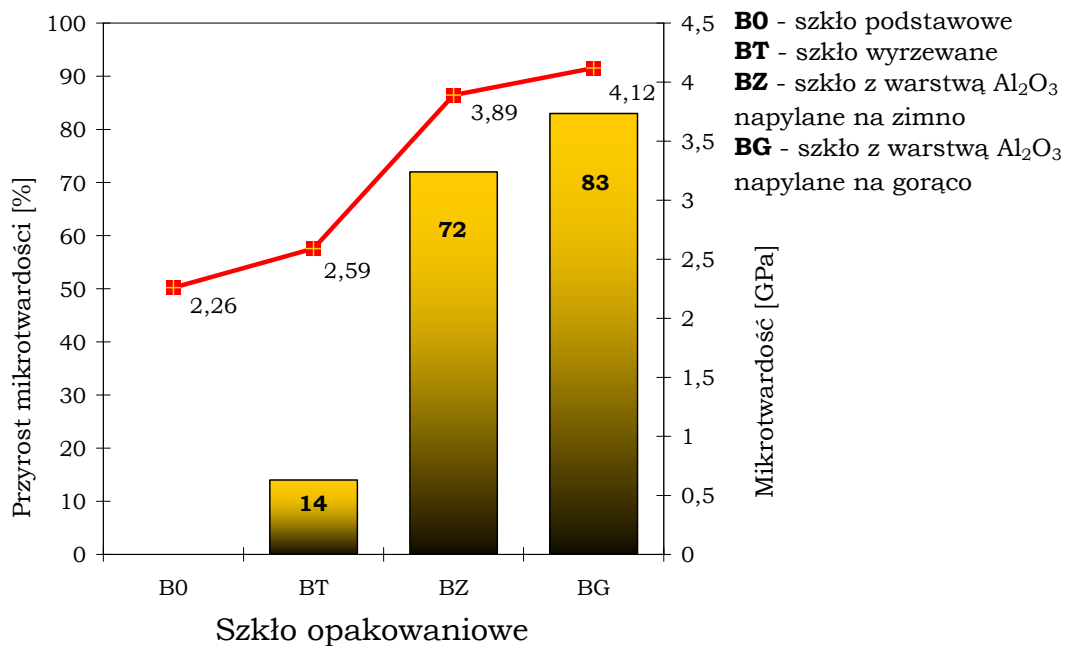
Lp.	α	Ilość prób	Odchylenie standardowe	Przedział ufności	Średnia wartość mikrotwardości [GPa]
A0	0,05	40	0,0366	0,0114	1,49 ± 0,0114
AT			0,0326	0,0101	1,72 ± 0,0101
AZ		120	0,0821	0,0147	2,64 ± 0,0147
AG			0,0179	0,0032	2,90 ± 0,0032
A0Z		40	0,0326	0,0101	2,67 ± 0,0101
ATZ			0,0213	0,0066	2,95 ± 0,0066
AZZ		120	0,0326	0,0058	4,67 ± 0,0058
AGZ			0,0556	0,0099	5,05 ± 0,0099
B0		40	0,0202	0,0063	2,26 ± 0,0063
BT			0,0152	0,0047	2,59 ± 0,0047
BZ		120	0,0468	0,0084	3,89 ± 0,0084
BG			0,0505	0,0090	4,13 ± 0,0090
C0		40	0,0100	0,0031	2,90 ± 0,0031
CT			0,0150	0,0046	3,08 ± 0,0046
CZ		120	0,0709	0,0127	4,85 ± 0,0127
CG			0,0646	0,0116	5,31 ± 0,0116



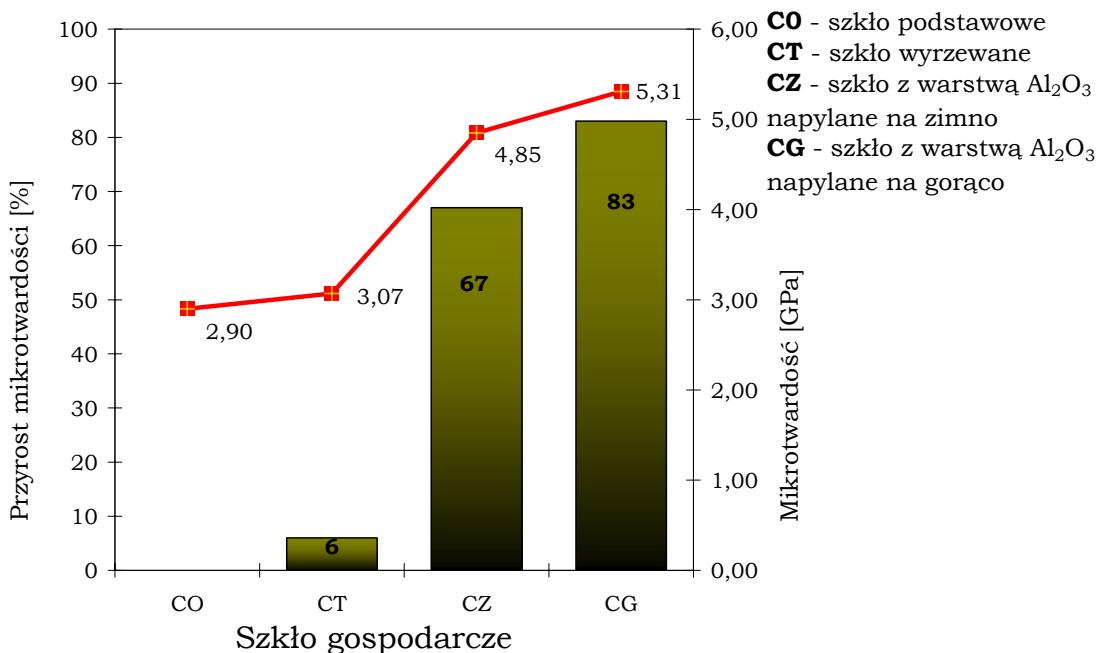
Rys. 6.2.2.1 Mikrotwardość podstawowego szkła float przyrost mikrotwardości dla szkieł float wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.



Rys. 6.2.2.2 Mikrotwardość podstawowego szkła float zielonego i przyrost mikrotwardości dla szkieł zielonych float wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.



Rys. 6.2.2.3 Mikrotwardość podstawowego szkła opakowaniowego i przyrost mikrotwardości dla szkieł opakowaniowych wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.



Rys. 6.2.2.4 Mikrotwardość podstawowego szkła gospodarczego i przyrost mikrotwardości dla szkieł gospodarczych wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Badania wykazały, że próbki uszlachetnione nanocząstkami związków glinu charakteryzują się znacznym przyrostem mikrotwardości powierzchni szkła w

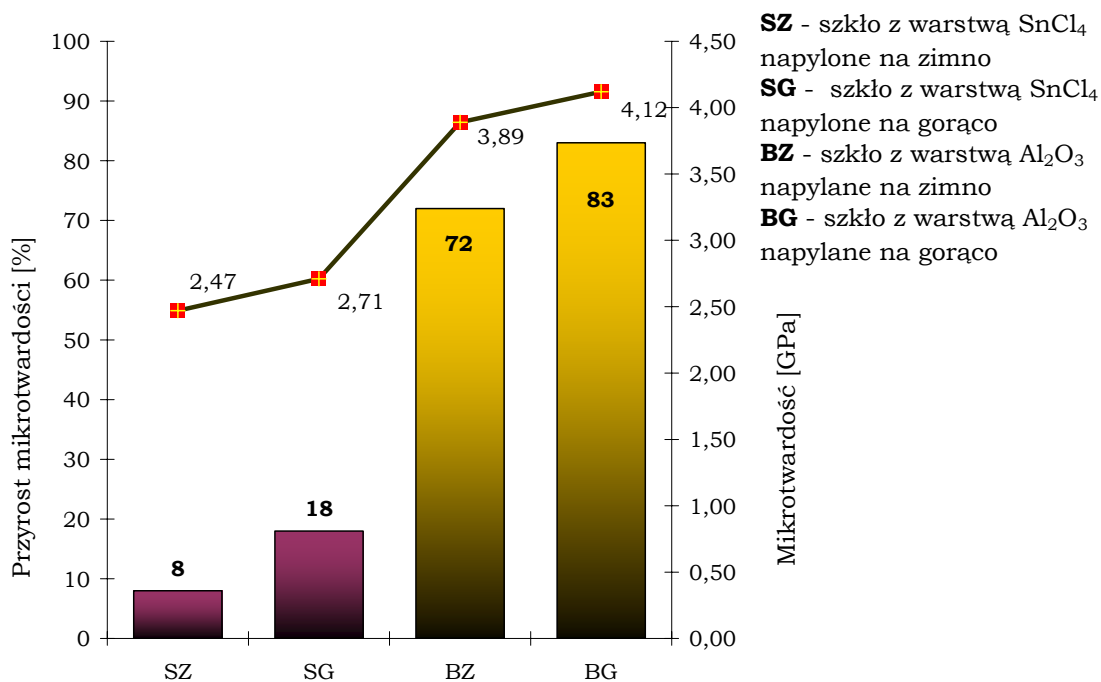
porównaniu ze szkłem podstawowym. Najlepsze wyniki osiągnięto na próbkach szkieł float napylanych na zimno (przyrost mikrotwardości o 77% (mikrotwardość: 2,69 GPa)) oraz napylanych na gorąco (przyrost mikrotwardości o 94% (mikrotwardość: 2,90 GPa)). Pozostałe próbki charakteryzowały się również znacznym przyrostem mikrotwardości przekraczającym 50% zarówno dla szkieł uszlachetnianych na „zimno”, jak i „gorąco” [76, 77, 78, 81].

Aby określić efektywność metody uszlachetniania powierzchni szkła nanocząstkami związków glinu przeprowadzono badania porównawcze na szklach opakowaniowych. Do badań wykorzystano szkła opakowaniowe uszlachetnione w warunkach przemysłowych SnCl_4 oraz szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu. Wyniki mikrotwardości próbek przemysłowych przedstawiono w tabeli 6.2.2.6

Tabela 6.2.2.6 Wyniki pomiarów mikrotwardości szkieł opakowaniowych uszlachetnianych SnCl_4 .

Lp.	Obciążenie piramidki [G]	Średnia arytmetyczna wielkości przekątnej d [μm]	Wartość mikrotwardości [Gpa]	Średnia mikrotwardości badanych próbek [GPa]	Przyrost mikrotwardości [%]
SZKŁA OPAKOWANIOWE USZLACHETNIANE SnCl_4					
Szkła uszlachetniane na zimno SnCl_4					
SZ 1	20	12,25	2,47	2,47	8
SZ 2		12,28	2,46		
SZ 3		12,40	2,41		
SZ 4		12,21	2,49		
SZ 5		12,25	2,47		
SZ 6		12,21	2,49		
Szkła uszlachetniane na gorąco SnCl_4					
SG 1	20	11,69	2,71	2,71	18
SG 2		11,63	2,74		
SG 3		11,75	2,69		
SG 4		11,84	2,64		
SG 5		11,66	2,73		
SG 6		11,59	2,76		

Porównanie wyników uszlachetniania opakowań szklanych SnCl_4 oraz nanocząstkami związków glinu (tabela 6.2.2.3) przedstawia rys. 6.2.2.5.



Rys. 6.2.2.5 Mikrotwardość i przyrost mikrotwardości dla szkieł opakowaniowych uszlachetnionych SnCl₄ oraz uszlachetnianych nanocząstkami związków glinu.

Badania wykazały, że próbki szkieł opakowaniowych uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu charakteryzują się znacznym przyrostem mikrotwardości powierzchni szkła w porównaniu ze szkłem uszlachetnionym SnCl₄. Szkiełko opakowaniowe uszlachetnione nanocząstkami związków glinu charakteryzują się przyrostem mikrotwardości o 83 % (mikrotwardość 4,12 GPa) natomiast szkło opakowaniowe uszlachetnione SnCl₄ przyrostem mikrotwardości o 18 % (mikrotwardość 2,71 GPa).

6.3 Badanie wytrzymałości na zginanie poprzeczne

Wytrzymałość na zginanie jest wielkością złożoną, gdyż w przedmiocie zginającym występują z jednej strony naprężenia ściskające a z drugiej rozciągające. O zniszczeniu szkła przy zginaniu decydują naprężenia rozciągające, gdyż szkło zginane pęknie prędzej pod wpływem naprężeń rozciągających niż ściskających. Wytrzymałość przeciętnych szkieł na zginanie mieści się w zakresie 25 – 85 [MPa].

6.3.1 Metodyka badań

Przedmiotem badania jest metoda określająca wytrzymałość mechaniczną na zginanie poprzeczne przy obciążeniu jednopunktowym zgodnie z normą PN – 82 / B – 13151. Polega na określeniu granicznej siły zginającej, która powoduje zniszczenie próbki. Obciążenie przyłożone jest w środku badanej próbki, leżącej swobodnie na dwóch podporach [46].

Pomiary przeprowadzono na uniwersalnym urządzeniu do badań wytrzymałościowych przy rozstawie podpór 50 mm.

Wytrzymałość na zginanie R_{zg} obliczono ze wzoru:

$$R_{zg} = \frac{3 Pl}{2 bh^2} \text{ dla próbek o przekroju prostokątnym}$$

gdzie:

P – siła obciążająca [kG]

l – odległość między podporami [mm]

b – szerokość próbki [mm]

h – grubość próbki [mm]

d – średnica pręta [mm]

6.3.2 Wyniki wytrzymałości na zginanie poprzeczne

Do badań wykorzystano próbki ze szkieł gospodarczych, opakowaniowych oraz float bezbarwnych i zielonych, których powierzchnię uszlachetniono nanocząstkami związków glinu a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze: 700 °C (szkła float), 620 °C (szkła opakowaniowe) i 650 °C (szkła gospodarcze) przez okres 10 min.. Oznaczono także wytrzymałość na zginanie szkieł poddanych procesowi obróbki termicznej z nie uszlachetnioną powierzchnią. Wyniki końcowe pomiaru wytrzymałości na zginanie poprzeczne przedstawiono w tabelach 6.3.2.1 – 6.3.2.4 i stanowią one średnią z 20 pomiarów dla każdej z prób.

Tabela 6.3.2.1 Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie poprzeczne szkieł float podstawowych, po obróbce termicznej i uszlachetnieniu nanocząstkami związków glinu.

Lp.	Średnia siła obciążająca P [G]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Przyrost wytrzymałości na zginanie [%]
SZKŁA FLOAT			
Szkła podstawowe			
A01	14,67	63,26	-

6. Badanie właściwości fizykochemicznych szkieł uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu

A02	14,32		
Szkła podstawowe wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min			
AT O1	16,10	70,80	12
AT O2	16,72		
Szkła napyłone nanocząstkami na zimno wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min			
AZ 1	20,04	90,95	44
AZ 2	20,98		
AZ 3	20,80		
AZ 4	20,59		
AZ 5	20,47		
AZ 6	20,11		
Szkła napyłone nanocząstkami na gorąco wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min			
AG 1	21,68	96,33	52
AG 2	22,01		
AG 3	21,84		
AG 4	21,82		
AG 5	21,13		
AG 6	21,54		

Tabela 6.3.2.2 Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie poprzeczne szkła float zielonego podstawowego, po obróbce termicznej i uszlachetnieniu nanocząstkami związków glinu.

Lp.	Średnia siła obciążająca P [G]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Przyrost wytrzymałości na zginanie [%]
SKŁO FLOAT ZIELONE			
Szkło podstawowe			
A01Z	12,64	53,77	-
A02Z	12,04		
Szkło podstawowe wygrzewane w 700 °C przez okres 30 min			
AT O1Z	13,62	58,81	9
AT O2Z	13,68		
Szkła napyłone nanocząstkami na zimno wygrzewane w 700 °C przez okres 30 min			
AZ 1Z	16,77	72,68	35
AZ 2Z	16,13		
AZ 3Z	16,28		
AZ 4Z	16,85		
AZ 5Z	16,25		
AZ 6Z	16,10		
Szkła napyłone nanocząstkami na gorąco wygrzewane w 700 °C przez okres 30 min			
AG 1Z	17,89	79,35	47
AG 2Z	17,14		
AG 3Z	18,23		

AG 4Z	18,17		
AG 5Z	17,78		
AG 6Z	18,00		

Tabela 6.3.2.3 Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie poprzeczne szkła opakowaniowego podstawowego, po obróbce termicznej i uszlachetnieniu nanocząstkami związków glinu.

Lp.	Średnia siła obciążająca P [G]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Przyrost wytrzymałości na zginanie [%]
SZKŁO OPAKOWANIOWE			
Szkło podstawowe			
B01	13,96	60,80	-
B02	13,97		
Szkło podstawowe wygrzewane w 620 °C przez okres 10 min			
BT O1	15,03	66,93	10
BT O2	16,01		
Szkła napyłone nanocząstkami na zimno wygrzewane w 620 °C przez okres 10 min			
BZ 1	19,65	86,56	42
BZ 2	19,54		
BZ 3	19,19		
BZ 4	19,79		
BZ 5	19,60		
BZ 6	19,14		
Szkła napyłone nanocząstkami na gorąco wygrzewane w 620 °C przez okres 10 min			
BG 1	20,38	91,83	51
BG 2	20,62		
BG 3	20,27		
BG 4	20,77		
BG 5	20,84		
BG 6	21,04		

Tabela 6.3.2.4 Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie poprzeczne szkła gospodarczego podstawowego, po obróbce termicznej i uszlachetnieniu nanocząstkami związków glinu.

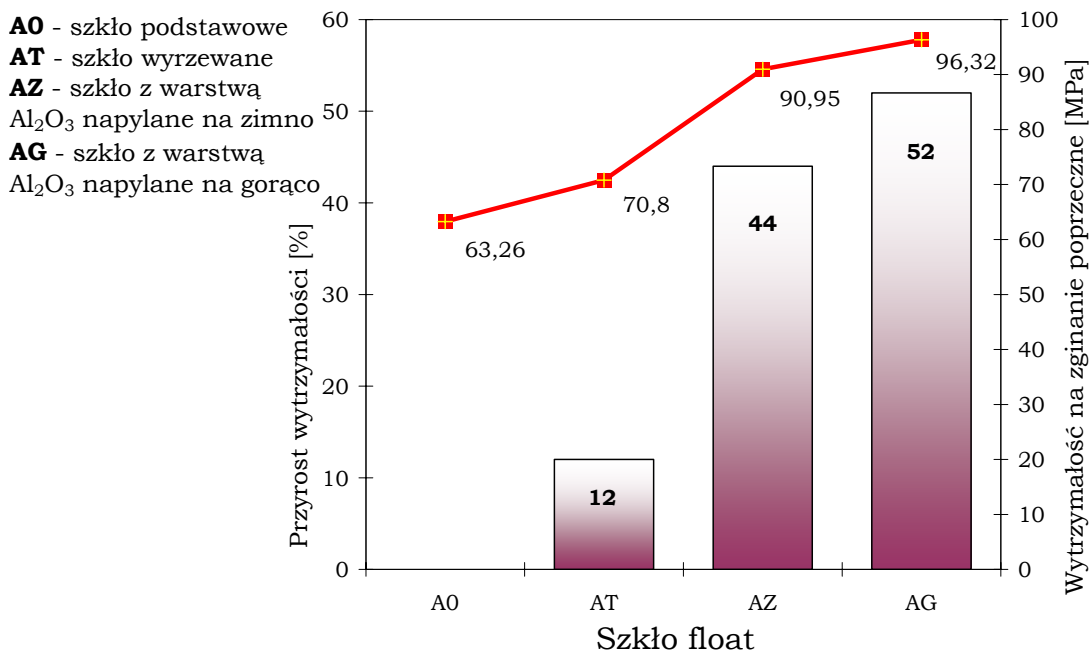
Lp.	Średnia siła obciążająca P [G]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Przyrost wytrzymałości na zginanie [%]
SZKŁO GOSPODARCZE			
Szkło podstawowe			
C01	11,65	49,87	-
C02	11,26		
Szkło podstawowe wygrzewane w 650 °C przez okres 10 min			
CT O1	12,05	52,18	5
CT O2	12,20		
Szkła napyłone nanocząstkami na zimno wygrzewane w 650 °C przez okres 10 min			

CZ 1	15,47	69,52	39
CZ 2	15,82		
CZ 3	15,54		
CZ 4	15,70		
CZ 5	15,63		
CZ 6	15,72		
Szkła napyłone nanocząstkami na gorąco wygrzewane w 650 °C przez okres 10 min			
CG 1	16,59	73,00	46
CG 2	16,55		
CG 3	16,65		
CG 4	16,27		
CG 5	16,61		
CG 6	16,18		

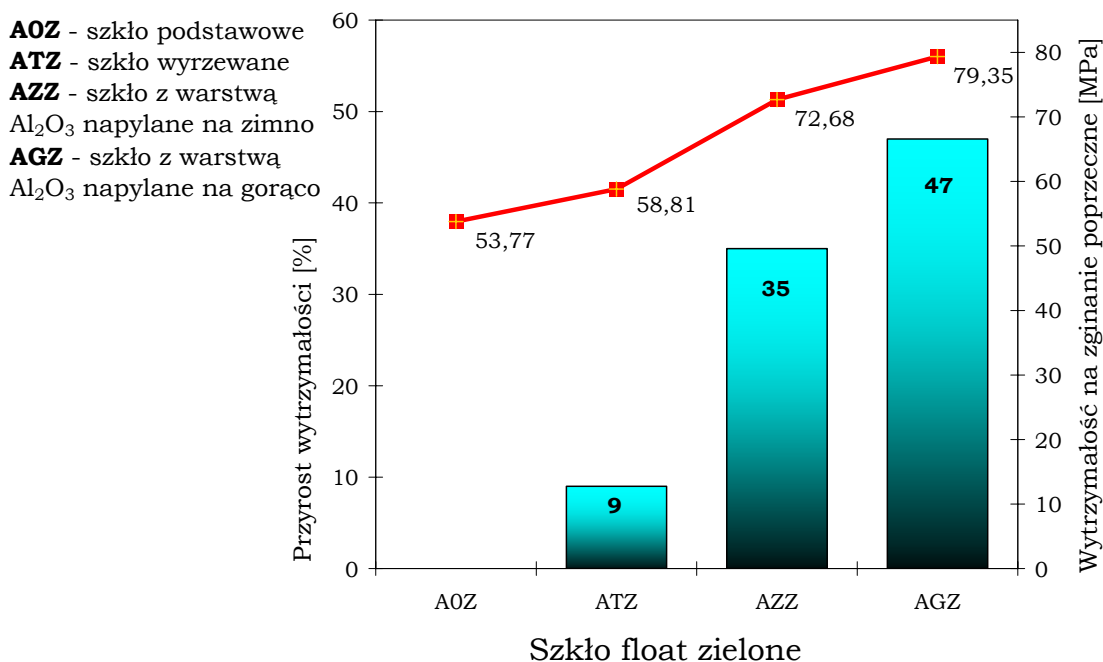
Obliczono odchylenie standardowe oraz przedział ufności dla wszystkich badanych próbek. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 6.3.2.5. Przyrost wytrzymałości na zginanie oraz wartości wytrzymałości przedstawiono na rys. 6.3.2.1 – 6.3.2.4.

Tabela 6.3.2.5 Odchylenie standardowe oraz przedział ufności dla szkieł poddanych badaniu wytrzymałości na zginanie poprzeczne.

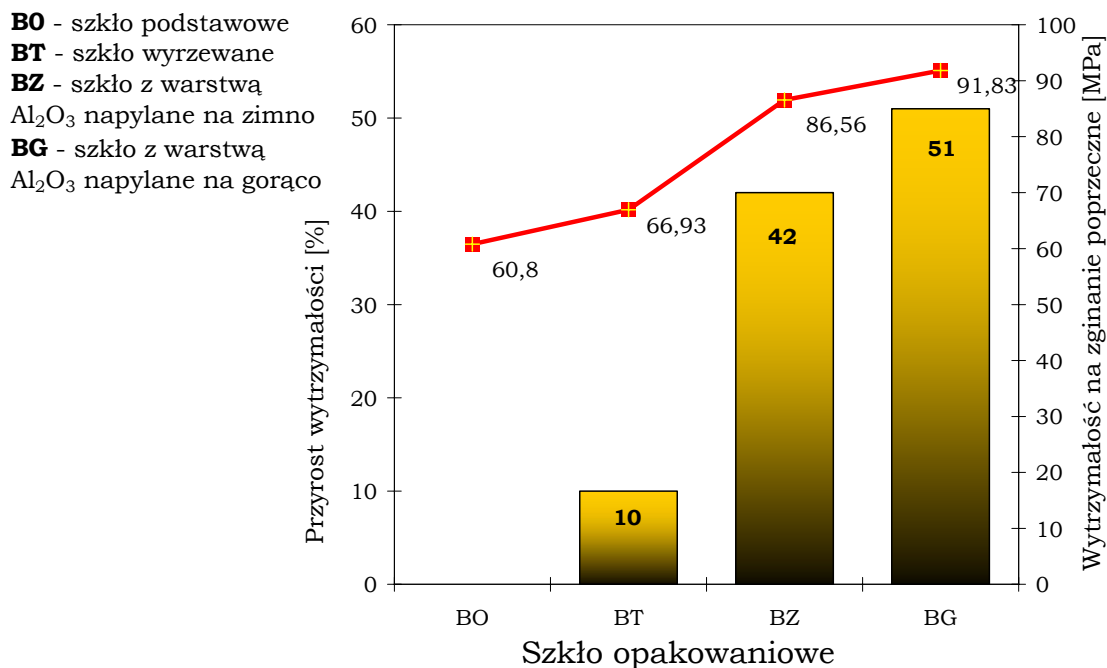
Lp.	α	Ilość prób	Odchylenie standardowe	Przedział ufności	Średnia wartość wytrzymałości na zginanie poprzeczne [MPa]
A0	0,05	40	0,4400	0,1364	63,26 ± 0,1364
AT			0,8550	0,2650	70,80 ± 0,2650
AZ		120	1,7244	0,3085	90,95 ± 0,3085
AG			1,1588	0,2073	96,33 ± 0,2073
A0Z		40	0,2900	0,0899	53,77 ± 0,0899
ATZ			0,2800	0,0868	58,81 ± 0,0868
AZZ		120	1,4621	0,2616	72,68 ± 0,2616
AGZ			1,6177	0,2894	79,35 ± 0,2894
B0		40	1,0000	0,3099	60,80 ± 0,3099
BT			1,5695	0,4864	66,93 ± 0,4864
BZ		120	1,0495	0,1878	86,56 ± 0,1878
BG			1,2324	0,2205	91,83 ± 0,2205
C0		40	0,0450	0,0139	49,87 ± 0,0139
CT			0,035	0,0108	52,18 ± 0,0108
CZ		120	0,6128	0,1097	69,52 ± 0,1097
CG			0,8072	0,1444	73,00 ± 0,1444



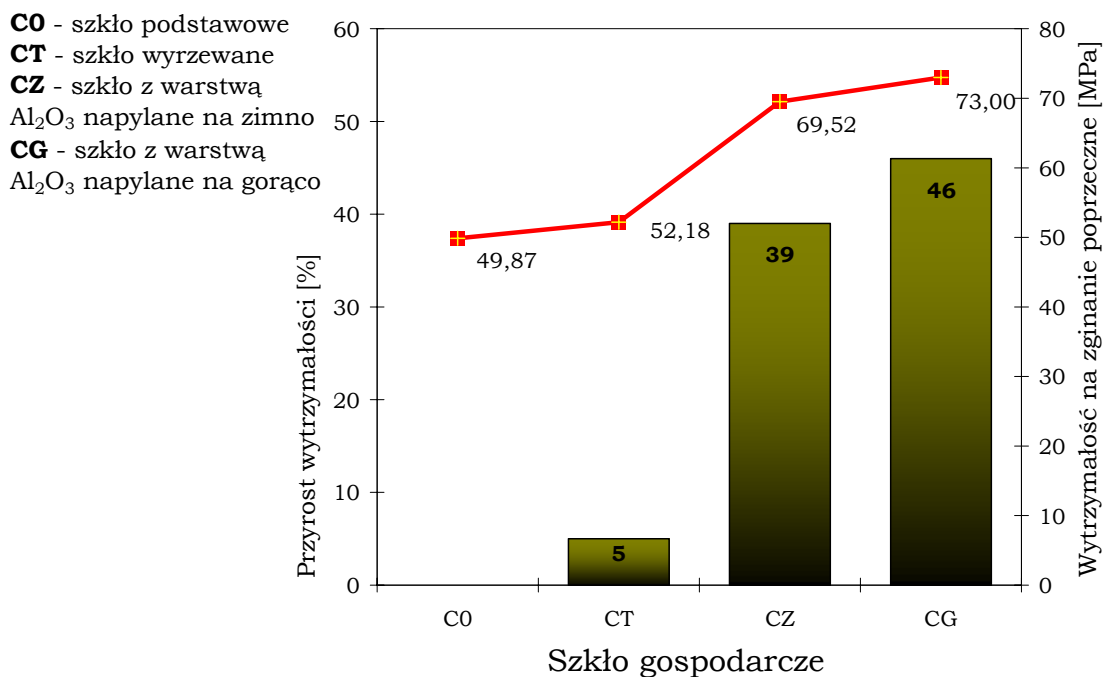
Rys. 6.3.2.1 Wartości wytrzymałości na zginanie poprzeczne dla szkieł float podstawowych i przyrost wytrzymałości szkieł float wyrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.



Rys. 6.3.2.2 Wartości wytrzymałości na zginanie poprzeczne dla szkieł float zielonych podstawowych i przyrost wytrzymałości szkieł float zielonych wyrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.



Rys. 6.3.2.3 Wartości wytrzymałości na zginanie poprzeczne dla szkieł opakowaniowych podstawowych i przyrost wytrzymałości szkieł opakowaniowych wygrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.



Rys. 6.3.2.4 Wartości wytrzymałości na zginanie poprzeczne dla szkieł gospodarczych podstawowych i przyrost wytrzymałości szkieł gospodarczych wygrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Próbki poddane badaniu wytrzymałości na zginanie poprzeczne wykazały znaczny przyrost wytrzymałości podobnie jak w przypadku mikrotwardości najlepszy wzrost

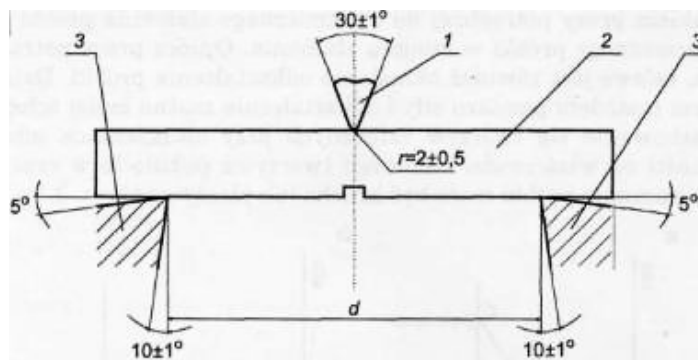
odnotowano dla szkła float. Wytrzymałość na zginanie dla tych szkieł charakteryzowała się przyrostem o około 52 % (96,32 MPa) przy uszlachetnianiu na „gorąco” oraz o 44 % (90,95 MPa) po uszlachetnieniu na „zimno”. Pozostałe szkła również charakteryzowały się znacznym przyrostem wytrzymałości na zginanie poprzeczne po uszlachetnieniu nanocząstkami związków glinu [76, 77, 78, 81].

6.4 Badanie wytrzymałości mechanicznej na dynamiczne zginanie (udarność)

Wytrzymałość na dynamiczne zginanie (udarność), w wytrzymałości materiałów określa stosunek pracy potrzebnej do dynamicznego złamania próbki do przekroju poprzecznego próbki w miejscu złamania. Poza pracą potrzebną do złamania, celowe jest również określenie odkształcenia próbki. W zależności od badanego materiału pęknięcie w czasie dynamicznego zginania może mieć charakter pęknięcia plastycznego lub kruchego [47].

6.4.1 Metodyka badań

Badania dynamicznego zginania próbki prowadzi się podczas udarowego zginania lub rozciągania próbek z karbem lub bez karbu. Stosuje się kilka metod pomiaru, Jedną najczęściej stosowanych jest metoda Charpy'ego. Metoda ta polega na udarowym zginaniu prostopadłościennej próbki z karbem lub bez karbu, podpartej na dwóch podporach i określeniu pracy potrzebnej do jej złamania w odniesieniu do 1 m^2 przekroju próbki (jeśli jest to udarność z karbem to do przekroju w miejscu z karbem). Karb ma na celu koncentrację naprężeń w określonym miejscu badanej próbki. Zginanie dynamiczne próbki uzyskuje się przez uderzenie ostrzem wahadła młota w podpartą na dwóch podporach próbkę (rys. 6.4.1.1) [85].



Rys. 6.4.1.1 Schemat badania udarności metodą Charpy'ego (1 – ostrze wahadła, 2 – próbka, 3 – podpora) [86].

Badanie wytrzymałości szkieł na uderzenie zginające (udarność) przeprowadzono wykorzystując metodę Charpy'ego przy rozstawie podpór wynoszącej 40 mm zgodnie z normą PN – 83 / B – 13152. Wytrzymałość mechaniczną na uderzenie zginające U_g obliczono z poniższej zależności:

$$U_g = \frac{L_g}{F}$$

gdzie:

L_g - energia niszcząca próbkę, [$kG \cdot cm$]

F - powierzchnia przekroju poprzecznego próbki, [cm^2]

6.4.2 Wyniki wytrzymałości mechanicznej na dynamiczne zginanie

Do badań udarności wykorzystano próbki o przekroju prostokątnym ze szkieł gospodarczych, opakowaniowych oraz float bezbarwnych i zielonych. Oznaczenie wykonano na próbkach szkieł nie uszlachetnionych, poddanych obróbce termicznej oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu wygrzewanych w piecu w temperaturze: 700°C (szkła float), 620°C (szkła opakowaniowe) i 650°C (szkła gospodarcze) przez okres 10 min.. Wyniki końcowe pomiaru wytrzymałości na dynamiczne zginanie przedstawiono w tabelach 6.4.2.1 – 6.4.2.4 i stanowią one średnią z 20 pomiarów dla każdej z przedstawionych prób.

Tabela 6.4.2.1 Wyniki pomiarów wytrzymałości na dynamiczne zginanie szkieł float podstawowych, po obróbce termicznej i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Lp.	Średnia energia niszcząca próbkę [kGcm]	Wytrzymałość na dynamiczne zginanie [J/cm ²]	Przyrost wytrzymałości na dynamiczne zginanie [%]
SZKŁA FLOAT			
Szklą podstawowe			
A01	7,05	1,62	-
A02	7,31		
Szklą podstawowe wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min			
AT O1	8,02	1,72	9
AT O2	7,79		
Szklą napyłone nanocząstkami na zimno wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min			
AZ 1	9,44	2,22	37
AZ 2	9,85		
AZ 3	9,65		
AZ 4	10,24		
AZ 5	9,78		
AZ 6	10,15		
Szklą napyłone nanocząstkami na gorąco wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min			
AG 1	9,96	2,34	44
AG 2	10,22		
AG 3	10,03		
AG 4	10,62		
AG 5	10,76		
AG 6	10,54		

Tabela 6.4.2.2 Wyniki pomiarów wytrzymałości na dynamiczne zginanie szkieł float zielonych podstawowych, po obróbce termicznej i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Lp.	Średnia energia niszcząca próbkę [kGcm]	Wytrzymałość na dynamiczne zginanie [J/cm ²]	Przyrost wytrzymałości na dynamiczne zginanie [%]
SZKŁA FLOAT ZIELONE			
Szklą podstawowe			
A01Z	7,52	1,64	-
A02Z	7,44		
Szklą podstawowe wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min			
AT O1Z	8,24	1,85	9
AT O2Z	8,46		
Szklą napyłone nanocząstkami na zimno wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min			
AZ 1Z	9,96	2,27	34

AZ 2Z	10,10		
AZ 3Z	9,99		
AZ 4Z	10,26		
AZ 5Z	10,10		
AZ 6Z	10,29		
Szkła napyłone nanocząstkami na gorąco wygrzewane w 700 °C przez okres 10 min			
AG 1Z	10,20	2,34	38
AG 2Z	10,60		
AG 3Z	10,48		
AG 4Z	10,35		
AG 5Z	10,30		
AG 6Z	10,11		

Tabela 6.4.2.3 Wyniki pomiarów wytrzymałości na dynamiczne zginanie szkieł opakowaniowych podstawowych, po obróbce termicznej i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Lp.	Średnia energia niszcząca próbkę [kJ/cm ²]	Wytrzymałość na dynamiczne zginanie [J/cm ²]	Przyrost wytrzymałości na dynamiczne zginanie [%]
SZKŁA OPAKOWANIOWE			
Szkła podstawowe			
B01	7,50	1,71	-
B02	7,71		
Szkła podstawowe wygrzewane w 620 °C przez okres 10 min			
BT O1	8,58	1,90	11
BT O2	8,49		
Szkła napyłone nanocząstkami na zimno wygrzewane w 620 °C przez okres 10 min			
BZ 1	10,47	2,42	41
BZ 2	10,60		
BZ 3	10,40		
BZ 4	10,90		
BZ 5	10,75		
BZ 6	11,12		
Szkła napyłone nanocząstkami na gorąco wygrzewane w 620 °C przez okres 10 min			
BG 1	11,47	2,54	46
BG 2	10,90		
BG 3	11,00		
BG 4	11,57		
BG 5	11,10		
BG 6	11,24		

Tabela 6.4.2.4 Wyniki pomiarów wytrzymałości na dynamiczne zginanie szkieł gospodarczych podstawowych, po obróbce termicznej i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Lp.	Średnia energia	Wytrzymałość na	Przyrost wytrzymałości na
-----	-----------------	-----------------	---------------------------

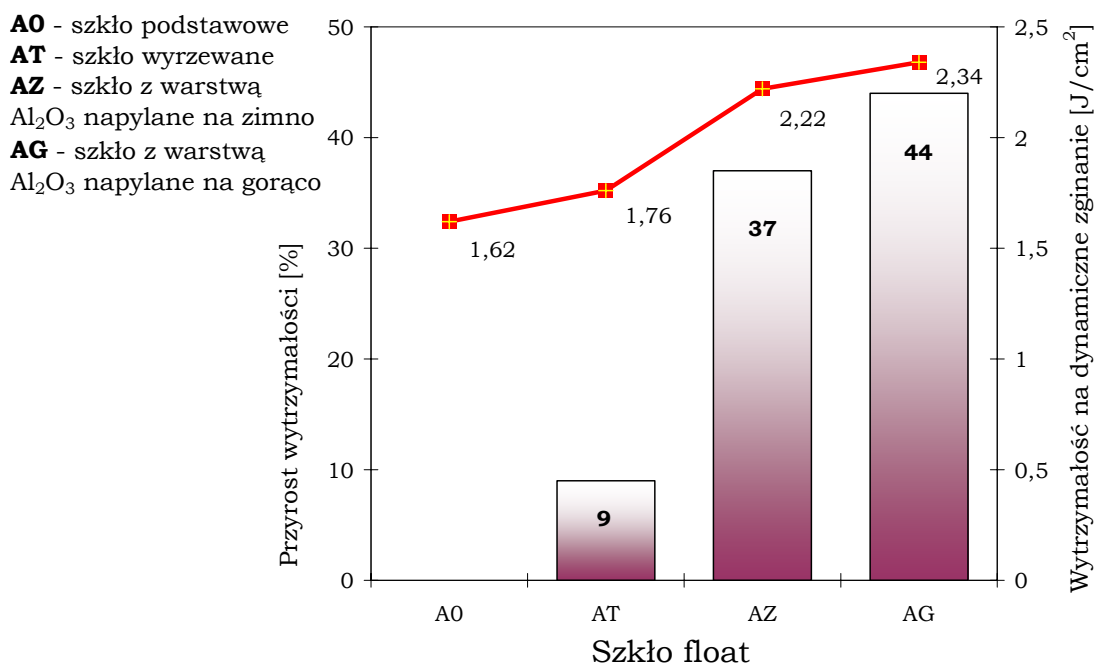
	niszcząca próbkę [kGcm]	dynamiczne zginanie [J/cm ²]	dynamiczne zginanie [%]
SZKŁA GOSPODARCZE			
Szklą podstawowe			
C01	6,95	1,58	-
C02	7,02		
Szklą podstawowe wygrzewane w 650 °C przez okres 10 min			
CT O1	7,60	1,69	7
CT O2	7,60		
Szklą napyłone nanocząstkami na zimno wygrzewane w 650 °C przez okres 10 min			
CZ 1	9,50	2,07	31
CZ 2	9,30		
CZ 3	9,08		
CZ 4	9,40		
CZ 5	8,94		
CZ 6	8,74		
Szklą napyłone nanocząstkami na gorąco wygrzewane w 650 °C przez okres 10 min			
CG 1	10,00	2,19	38
CG 2	9,90		
CG 3	9,26		
CG 4	9,80		
CG 5	9,56		
CG 6	9,70		

Obliczono odchylenie standardowe oraz przedział ufności dla wszystkich badanych próbek. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 6.4.2.5. Przyrost wytrzymałości na zginanie oraz wartości wytrzymałości przedstawiono na rys. 6.4.2.1 – 6.4.2.4.

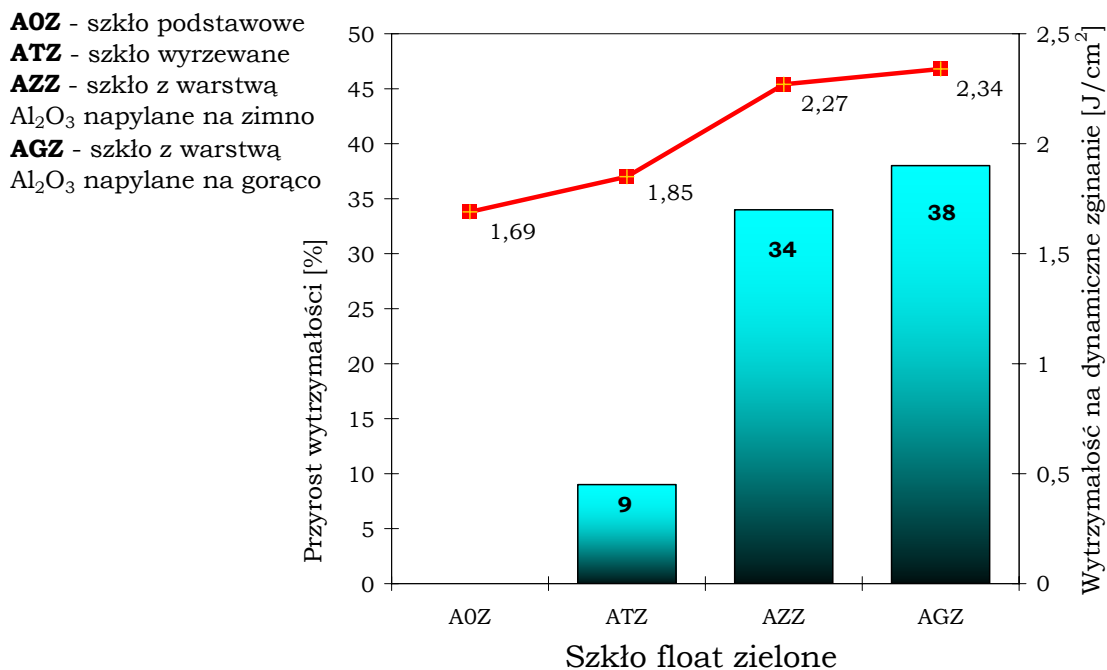
Tabela 6.4.2.5 Odchylenie standardowe oraz przedział ufności dla szkieł poddanych badaniu wytrzymałości na dynamiczne zginanie.

Lp.	α	Ilość prób	Odchylenie standardowe	Przedział ufności	Średnia wartość wytrzymałości na zginanie poprzeczne [J/cm ²]
A0	0,05	40	0,0300	0,0093	1,62 ± 0,0093
AT			0,0350	0,0108	1,76 ± 0,0108
AZ		120	0,0593	0,0106	2,22 ± 0,0106
AG			0,0734	0,0131	2,34 ± 0,0131
A0Z		40	0,0100	0,0031	1,69 ± 0,0031
ATZ			0,0250	0,0077	1,85 ± 0,0077
AZZ		120	0,0396	0,0071	2,27 ± 0,0071
AGZ			0,0365	0,0065	3,34 ± 0,0065
B0		40	0,0200	0,0062	1,71 ± 0,0062

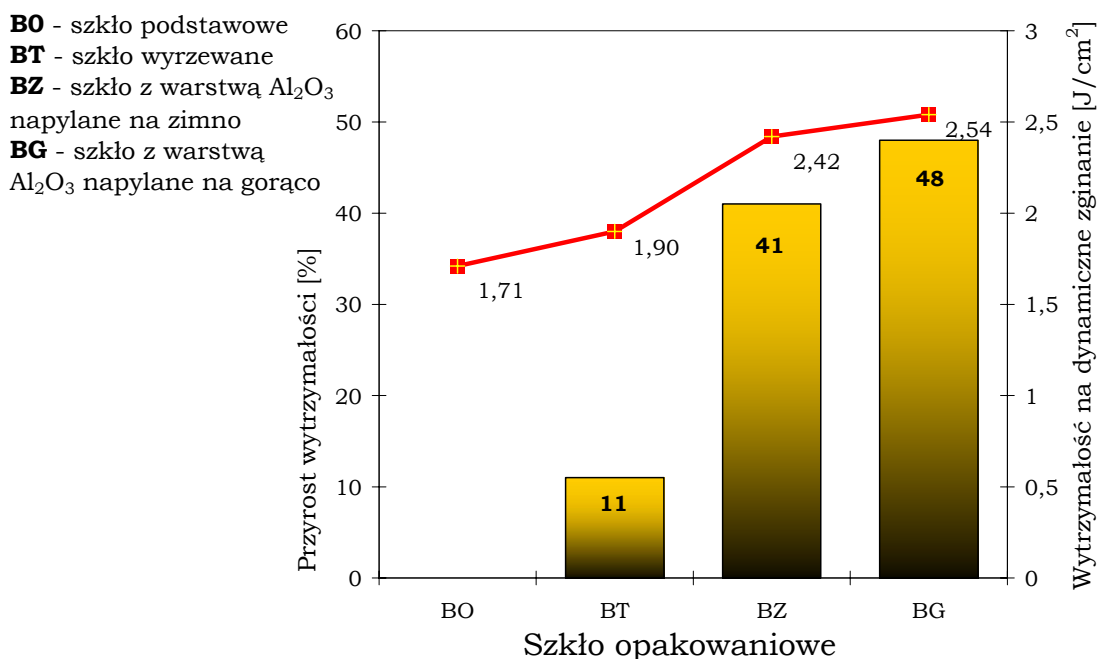
BT			0,2500	0,0077	1,90 ± 0,0077
BZ	120		0,0555	0,0099	2,42 ± 0,0099
BG			0,0556	0,0099	2,54 ± 0,0099
C0	40		0,0100	0,0031	1,58 ± 0,0031
CT			0,0100	0,0031	1,69 ± 0,0031
CZ	120		0,0596	0,0105	2,07 ± 0,0105
CG			0,0558	0,0100	2,19 ± 0,0100



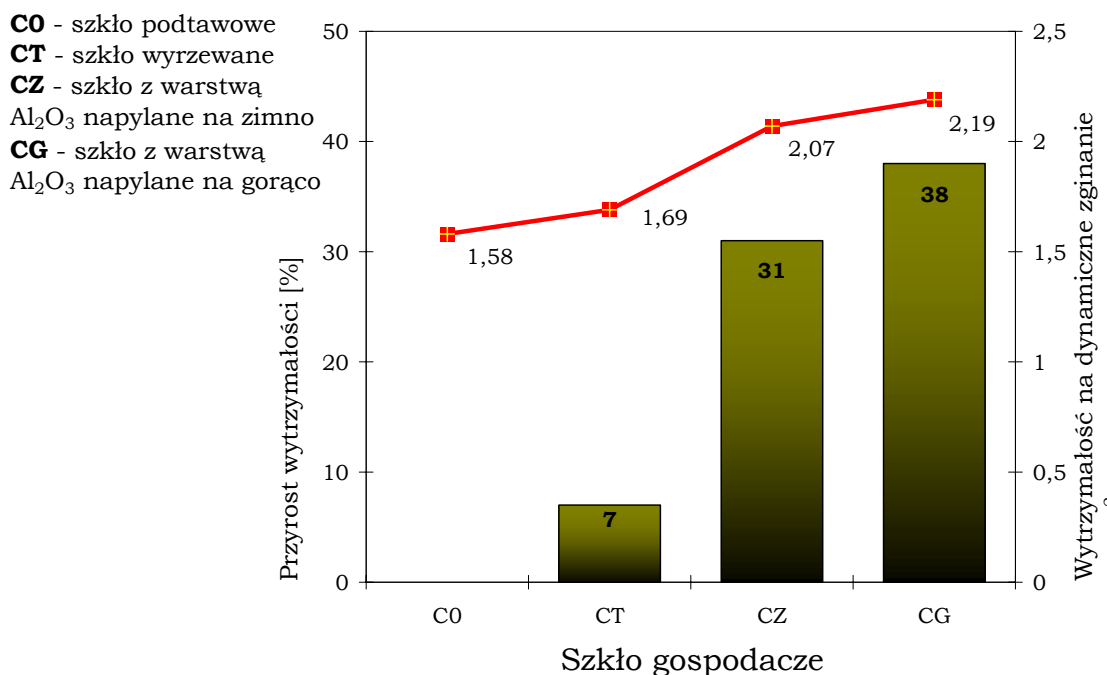
Rys. 6.4.2.1 Wartości wytrzymałości na dynamiczne zginanie dla szkieł float podstawowych i przyrost wytrzymałości szkieł float wyrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.



Rys. 6.4.2.2 Wartości wytrzymałości na dynamiczne zginanie dla szkieł float zielonych podstawowych i przyrost wytrzymałości szkieł float zielonych wygrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.



Rys. 6.4.2.3 Wartości wytrzymałości na dynamiczne zginanie dla szkieł opakowaniowych podstawowych i przyrost wytrzymałości szkieł opakowaniowych wygrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.



Rys. 6.4.2.4 Wartości wytrzymałości na dynamiczne zginanie dla szkieł gospodarczych podstawowych i przyrost wytrzymałości szkieł gospodarczych wygrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

W przypadku badań wszystkie próbki charakteryzowały się znacznym wzrostem wytrzymałości na dynamiczne zginanie. Najlepsze wyniki osiągnięto dla szkieł opakowaniowych, które wykazały przyrost udarności na poziomie około 46 % ($2,54 \text{ J/cm}^2$) w przypadku uszlachetniania na „gorąco” i 41 % ($2,42 \text{ J/cm}^2$) po uszlachetnieniu na „zimno”.

6.5 Badanie spektrofotometryczne

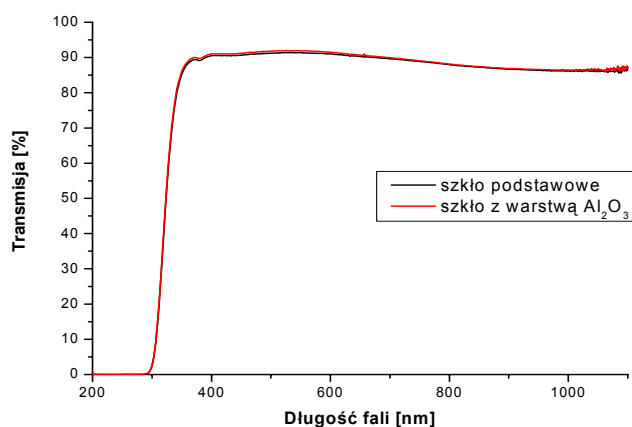
Spektrofotometria jest to technika spektroskopowa polegająca na ilościowym pomiarze absorpcji, emisji lub odbicia światła. W technikach spektrofotometrycznych mierzy się, a także porównuje z wzorcem intensywność światła dla poszczególnych długości fali widma spektroskopowego, natomiast w pozostałych technikach spektroskopowych pomiar intensywności światła na ogół ma drugorzędne znaczenie, a bardziej istotne jest występowanie i kształt sygnałów w widmach [87].

6.5.1 Metodyka badań

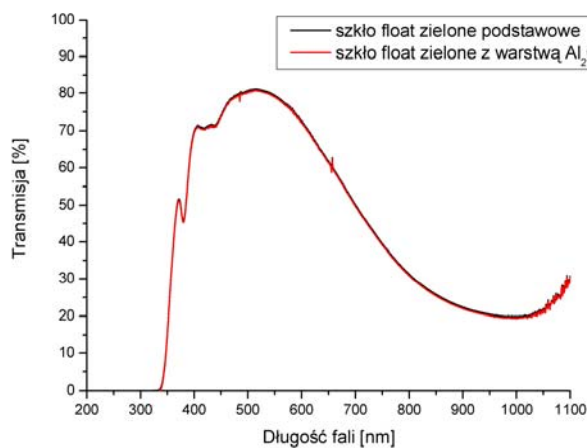
Pomiar spektrofotometryczny polega na pomiarze transmisji światła przechodzącego T_λ [%] w zakresie długości fal świetlnych 190 – 1100 [nm]. Pomiar ten został przeprowadzony na spektrofotometrze Hewlett Packard 8453 w zakresie światła UV i VIS, w którym emiterym promieniowania UV była lampa deuterowa, natomiast dla zakresu widzialnego – lampa wolframowa.

6.5.2 Wyniki badań transmisji światła

Otrzymane wyniki dla szkła podstawowego i szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu przedstawia rys. 6.5.2.1, 6.5.2.2.



Rys. 6.5.2.1 Krzywe przepuszczalności szkła float podstawowego i po uszlachetnieniu nanocząstkami związków glinu.



Rys. 6.5.2.2 Krzywe przepuszczalności szkła float zielonego podstawowego i po uszlachetnieniu nanocząstkami związków glinu.

Przeprowadzone badania wskazują, że naniesiona na powierzchnię szkła warstwa nanocząstek związków glinu nie wpływa na właściwości optyczne (przepuszczalność). Przebieg krzywych transmisji szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu jest taki sam jak szkła podstawowego [78].

6.6 Badania elastoptyczne naprężeń w szkle

Obecność nadmiernych, a przede wszystkim nierównomiernie rozłożonych naprężeń wpływa niekorzystnie na wytrzymałość mechaniczną i termiczną oraz właściwości fizykochemiczne szkła, zmniejszając wartość użytkową wyrobów. Analiza rozmieszczenia naprężeń na drodze matematycznej jest bardzo skomplikowana i często zupełnie niemożliwa. Wielkie znaczenie praktyczne ma elastoptyczna metoda badania naprężeń oparta na wykorzystaniu zjawiska wymuszonej dwójłomności. Polega ona na doświadczalnym i doświadczalno-rachunkowym wyznaczeniu naprężeń w materiale przezroczystym, wykazującym zjawisko wymuszonej dwójłomności [88].

Pomiar naprężeń w szkle opiera się na zjawisku anizotropii optycznej. Szkło wolne od naprężeń jest ciałem optycznie izotropowym, to znaczy jego właściwości optyczne są takie same bez względu na kierunek, w którym je wyznaczamy. Pod wpływem naprężeń staje się materiałem anizotropowym i wykazuje zjawisko dwójłomności. Występująca dwójłomność optyczna związana jest ilościowo z polem naprężeń, co umożliwia bezpośrednio ich wykrywanie na drodze optycznej przy zastosowaniu światła spolaryzowanego [89]. W zależności od aparatury będącej do dyspozycji, badanie naprężeń sprowadza się do:

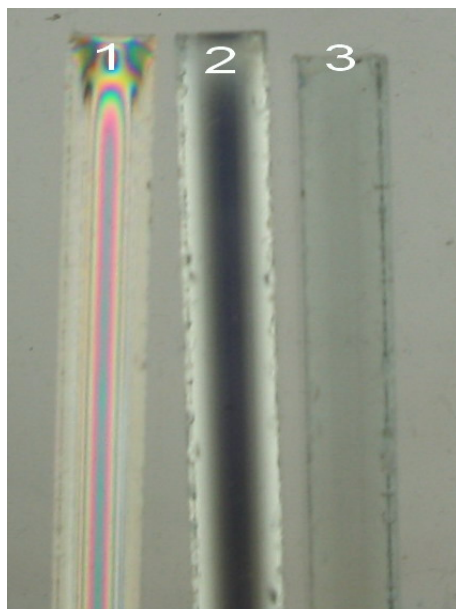
- jakościowej analizy naprężeń i orientacyjnej oceny ich wielkości za pomocą polaryskopu,
- ilościowego pomiaru naprężeń za pomocą polarymetru lub mikroskopu polaryzacyjnego, wyposażonego w odpowiedni kompensator.

6.6.1 Wyniki badań elastoptycznych

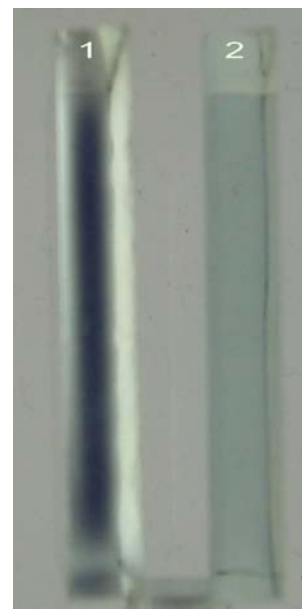
Obserwacje rozkładu naprężeń oraz ocenę ich wielkości przeprowadzono dla próbek szkła płaskiego podstawowego i uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem polarymetru PS – 100 firmy Strainoptic Technologies Inc.

Naprężenia termiczne powstają na skutek nierównomiernego stygnięcia warstw wewnętrznych i zewnętrznych szkła. Dla oceny stopnia odprężenia szkła istotna jest obserwacja naprężeń występujących w jego przekroju poprzecznym. Zwykle szkła przemysłowe np. szkła float posiadają maksymalne dopuszczalne naprężenia w granicach około 100 nm/cm w jednostkach optycznych. W przypadku szkieł optycznych proces odprężania prowadzony jest tak, aby doprowadzić do maksymalnej stabilizacji jednorodności struktury poprzez zmniejszenie naprężeń dopuszczalnych rzędu 5 – 50 nm/cm.

Obróbka termiczna związana z utwaleniem warstwy nanocząstek związków glinu spowodowała zdecydowane obniżenie naprężeń widocznych w warstwach wewnętrznych na przekroju poprzecznym do wartości zbliżonych jak w szkłe optycznym. Obserwacje przekroju poprzecznego przedstawia rys. 6.6.1.1, 6.6.1.2.

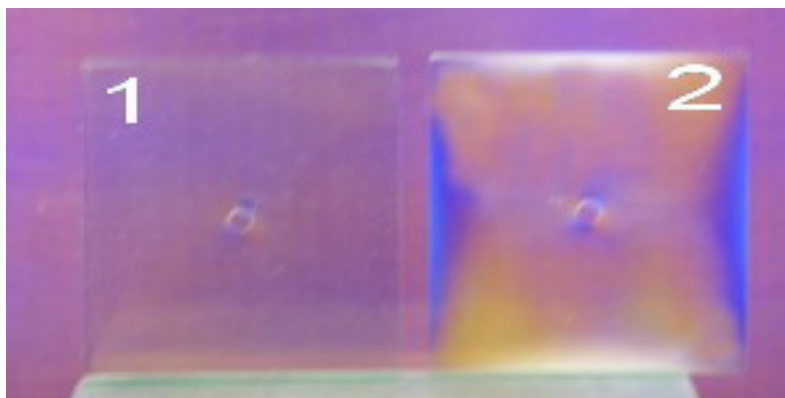


Rys. 6.6.1.1 Różny stan naprężeń w szkłe przy skrzyżowanych osiach optycznych polaryskopu.: 1) szkło płaskie hartowane, 2) szkło płaskie odprężone, 3) szkło optyczne.



Rys. 6.6.1.2 Różny stan naprężeń w szkłe: 1) płaskim odprężonym 2) uszlachetnionym nanocząstkami związków glinu.

Obserwacje rozkładu i wielkości naprężeń w warstwach powierzchniowych wykazały, że w szkłe podstawowym nie obserwuje się zmian barwnych wywołanych na skutek naprężeń. W przypadku szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu pojawiają się jednorodne obszary barwne wywołane polem naprężeń. Ich rozkład jest równomierny a wartości naprężeń są niewielkie. Są to naprężenia ściskające, które powstają w wyniku napyłania na powierzchnię szkła nanocząstek związków glinu (rys. 6.6.1.3).



Rys. 6.6.1.3 Rozkład naprężeń w szkle: 1) podstawowym 2) uszlachetnionym nanocząstkami związków glinu.

Pojawienie się naprężeń ściskających o wartości 150 nm/cm na powierzchni oraz zdecydowane obniżenie naprężeń widocznych w warstwach wewnętrznych na przekroju poprzecznym świadczy o tym, że szkła uszlachetnione nanocząstkami związków glinu charakteryzują się znacznym przyrostem wytrzymałości mechanicznej.

Podsumowanie

W pracy została przedstawiona metoda uszlachetniania powierzchni szkła nanocząstkami związków glinu. Podjęto próbę zdefiniowania nanocząstek związków glinu, które określono dzięki analizie SEM oraz analizie ziarnowej. Z badań tych wynika, że związki glinu zostały zmielone do wielkości ziarn poniżej 1 μm . Wielkość ziarn mieści się w granicach od 50 do 300 nm. Największy udział zarówno objętościowy jak i ilościowy posiadają cząstki wielkości około 200 nm.

Tak zmielone nanocząstki związków glinu poddano analizie DTA, która pozwoliła określić występowanie dwóch efektów termicznych. Efektu endotermicznego w temperaturze 312⁰C oraz efektu egzotermicznego, którego początek ma miejsce w temperaturze 1240⁰C. Po uzyskaniu wyników analizy termicznej nanocząstki poddano obróbce termicznej oraz badaniom XRD. W wyniku wygrzewania nanocząstek w temperaturach efektów endo i egzotermicznych stwierdzono, że nanocząstki podstawowe występujące w fazie gipsytowej $\text{Al}(\text{OH})_3$ przechodzą w temperaturze efektu endotermicznego (320⁰C) w fazę diasporu $\text{AlO}(\text{OH})$ natomiast w temperaturze efektu egzotermicznego (1240⁰C) w korund (α Al_2O_3). Przygotowane w ten sposób nanocząstki związków glinu były następnie nanoszone na powierzchnię podgrzanego szkła (uszlachetnianie „na gorąco”) lub też na zimną powierzchnię szkła (uszlachetnianie „na zimno”) a następnie podgrzano do temperatur bliskich temperaturze transformacji szkła.

W wyniku napyłania nanocząstek związków glinu uzyskano modyfikację powierzchni szkła. Obserwacje mikroskopowe wykazały, iż na powierzchni szkła znajduje się bardzo cienka warstwa glinu, co potwierdziła również analiza EDAX. W szkle uszlachetnionym, nanocząstkami związków glinu znajduje się znacznie większa zawartość glinu (około 1,58 % wag.) niż w szkle podstawowym (około 0,56 % wag.). Obecność warstwy nanocząstek związków glinu na powierzchni szkła potwierdziły również wyniki AFM oraz XPS. Zmodyfikowana powierzchnia szkła krzemianowo – sodowo – wapniowego charakteryzuje się tym, że na powierzchni szkła tworzy się warstwa o średniej grubości 60 nm w postaci Al_2O_3 gdzie glin występuje w koordynacji oktaedrycznej, co potwierdziły badania elipsometryczne i NMR.

Modyfikacja powierzchni szkła nanocząstkami związków glinu wpływa korzystnie na podwyższenie odporności hydrolitycznej z klasy HC3 do HC2 oraz poprawę własności mechanicznych szkła. Badania wykazały, że próbki uszlachetnione

nanocząstkami związków glinu charakteryzują się znacznym wzrostem mikrotwardości powierzchni szkła. Najlepsze wyniki osiągnięto na próbkach szkieł float napyłanych na zimno (przyrost mikrotwardości o 77% (2,69 GPa)) oraz napyłanych na gorąco (przyrost mikrotwardości o 94% (2,90 GPa)). Pozostałe próbki charakteryzowały się również znacznym przyrostem mikrotwardości przekraczającym 50% zarówno dla szkieł uszlachetnianych na „zimno”, jak i „gorąco”.

Próbki poddane badaniu wytrzymałości na zginanie poprzeczne wykazały znaczny przyrost wytrzymałości podobnie jak w przypadku mikrotwardości, najlepszy przyrost odnotowano na szkłe float. Wytrzymałość na zginanie dla tych szkieł charakteryzowała się przyrostem o około 52 % (96,32 MPa) przy uszlachetnianiu na „gorąco oraz o 44 % (90,95 MPa) po uszlachetnieniu na „zimno”. Pozostałe szkła również charakteryzowały się znacznym przyrostem wytrzymałości na zginanie poprzeczne po uszlachetnieniu nanocząstkami związków glinu.

W przypadku badań wytrzymałości na dynamiczne zginanie wszystkie próbki charakteryzowały się znacznym przyrostem udarności. Najlepsze wyniki osiągnięto na szklach opakowaniowych, które wykazały się przyrostem udarności o około 46 % (2,54 J/cm²) w przypadku uszlachetniania na „gorąco” i o 41 % (2,42 J/cm²) po uszlachetnieniu na „zimno”.

Pomiary naprężeń w szkłe uszlachetnionym nanocząstkami związków glinu wykazały pojawienie się naprężeń ściskających na powierzchni oraz zdecydowane obniżenie naprężeń widocznych w warstwach wewnętrznych na przekroju poprzecznym, co świadczy o tym, że szkła uszlachetnione nanocząstkami związków glinu charakteryzują się znacznym przyrostem wytrzymałości mechanicznej.

Stwierdzono również, że szkła uszlachetnione nanocząstkami związków glinu nie wykazują pogorszenia efektów optycznych, co potwierdziły badania transmisji światła.

Analizując przedstawione wyniki badań uszlachetnionej powierzchni szkła, należy stwierdzić, że metoda ta w znacznym stopniu wpływa na poprawę stanu powierzchni szkła. Nie wątpliwie przedstawiona metoda dotycząca uszlachetniania powierzchni szkła przez nanoszenie nanocząstek związków glinu daje nowe niespotykane możliwości zarówno w obszarze szkła opakowaniowego, szkła płaskiego, włókien szklanych jak również w przetwórstwie szkła.

Wnioski

- 1) Opracowano technologię otrzymywania nanocząstek związków glinu i zdefiniowano je pod względem strukturalnym po obróbce termicznej. Przedstawiono mechanizm przejść fazowych w zależności od temperatury w wyniku, których otrzymujemy α Al₂O₃.
- 2) Opracowano technologię uszlachetniania powierzchni szkła sodowo – wapniowo – krzemianowego nanocząstkami związków glinu określając odpowiednie parametry prowadzenia procesu.
- 3) Zbadano mechanizm tworzenia się warstwy na powierzchni szkła, w której glin występuje w koordynacji oktaedrycznej, co potwierdziły badania SEM, AFM, NMR, XPS. Określono grubość warstwy metodą elipsometryczną, która wynosi około 60 nm. Badania elastooptyczne potwierdziły wzrost naprężeń ściskających w warstwach powierzchniowych w szkłe pokrytym nanocząstkami związków glinu.
- 4) Zbadano właściwości fizykochemiczne szkieł sodowo – wapniowo – krzemianowych uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu potwierdzając przyrost mikrotwardości o 94 %, wytrzymałości na zginanie poprzeczne o 52 %, wytrzymałości na dynamiczne zginanie o 46 %. Odnotowano również przyrost odporności na ścieranie oraz zwiększenie klasy hydrolytycznej z HC3 na HC2.
- 5) Szkła uszlachetnione nanocząstkami związków glinu nie wykazują pogorszenia właściwości optycznych. Przepuszczalność i rozproszenie światła pozostają na tym samym poziomie, co szkła podstawowego.
- 6) Opracowana technologia została wdrożona w przemyśle do uszlachetniania opakowań szklanych w firmie Stolzle w Częstochowie.

Spis literatury cytowanej

- [1] Dręczewski B., Herman A., Nanotechnologia – stan obecny i perspektywy, Politechnika Gdańska, Gdańsk 1997.
- [2] Taniguchi N., Proc. Int. Conf. Prod. Eng. Tokyo Part 2 (Tokyo: JSPE) 18 – 23, 1974.
- [3] Taniguchi N., Kinzoku Hyomen Gijutsu, 29 (5), 220 – 231, 1978.
- [4] Taniguchi N., Journal of the Japan Society of Precision Engineering, 56, 427 – 431, 1990.
- [5] Siegel R W, Physics of New Materials, 1994.
- [6] Guzman N A, Capillary electrophoresis ACS Symp. Ser., 434, 1 – 35, 1990.
- [7] Mark T. Swihart, Current Opinion in Colloid and Interface Science 8, 127 – 133, 2003.
- [8] Kruis FE, Fissan H, Peled A., J Aerosol Sci.; 29:5, 11 –35, 1998.
- [9] Drzymała Z., Dzik T., Badania i podstawy konstrukcji młynów specjalnych, PWN, Warszawa 1992.
- [10] Razavi Hesabi Z., Materials Science and Engineering, A 428, 159 – 168, 2006.
- [11] Ramsey J D G i Avery R G, J. Mater. Sci. 1681 – 1688, 1974.
- [12] S.C. Tjong, Haydn Chen, Materials Science and Engineering, R 45, 1 – 88, 2004.
- [13] Woodhead J. L., Segal D. L., Chemistry in Britain, 20, 310 – 313, 1984.
- [14] Barringer E. A., Bowen H. K., J. Am. Ceram. Soc., 65, 199 – 201, 1982.
- [15] Kamlag Y., Goossens A., Appl. Surf Sci., 184, 118 – 222, 2001.
- [16] Horst Hahn, Nano Structured Materials. vol. 9. pp. 3-12.1997.
- [17] Przygocki W., Łochowicz A., Fulereny i nanorurki, Wydanie Naukowo – Techniczne, Warszawa 2001.
- [18] Gerlich E., Stan szklisty Wydawnictwo AGH, Kraków 1989.
- [19] Zarzycki J., Glass and vitrous state, Pergamon Press, Oxford 1991.
- [20] Greaves G.N., Journal of Non – Crystalline Solids, 222, 13 – 24, 1997.
- [21] Praca zbiorowa, Technologia szkła, tom I, II, Arkady, Warszawa 1987.
- [22] Praca zbiorowa, Technologia szkła właściwości fizykochemiczne, Metody badań cz.1, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 2002.
- [23] www.mif.pg.gda.pl, Gazda M., Inżynieria nowych materiałów, wykład 10.
- [24] Tomozawa M., Journal of Non – Crystalline Solids, 196, 280 – 284, 1996.
- [25] Greaves G. N., Solid State Ionics, 105, 243 – 248, 1998.

- [26] Bartieniew G. M., Sverkhprochnyie nyeorganichiyie styekla, Strojizdat, Moskwa 1974.
- [27] Bartieniew G. M., Chemiczeskaja ustajcziwost silikatnych stiekoł, Nauka i tiechnika, Mińsk 1972.
- [28] Bartieniew G. M., The structure and the mechanical properties of inorganic glasses, Walters – Norhoff Publishing, Groningen 1970.
- [29] Appen A. A., Chimija skiekło, Chimija, Leningrad 1974.
- [30] Doremus R.H., Technical Durability of Glass, Academic Press 1979.
- [31] Schulze H., Journal of Non – Crystalline Solids, vol. 52, 1982.
- [32] Emsberger F. M., Glastechnische Berichte, vol. 56, 1983.
- [33] Paul A., Chemistry of Glasses, Chapman and Hall London 1979.
- [34] Bartieniew G. M., Razumowskaja I. W. - Dokł. Akademia Nauk SSSR, 150, 784, 1963.
- [35] Hench L., Journal of Non – Crystalline Solids, vol. 28, nr 1, 1978.
- [36] Holland L., The properties of glass surfaces, Londyn 1964.
- [37] Scholze H., Journal of Non – Crystalline Solids, vol. 102, 1988.
- [38] Greiner – Wrona E., Korozja szkieł zabytkowych, Polski Biuletyn Ceramiczny, vol. 85, 2004.
- [39] Packham D. E., International Journal of Adhesion & Adhesives, vol..23, 437 – 448, 2003.
- [40] Schulze H., Proc. Of Glass seminar in honour to prof N. Kreidl, Wiedeń 1984.
- [41] Gorokhovskiy A., Matzov K., Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 291, 43 – 49, 2001.
- [42] McClintock F. A. , Argon A.S., Mir, Moskwa, 1969.
- [43] Naray – Szabo, Ladik J., Nature, 188, 226, 1960.
- [44] Gordon E. U., American Journal of Physics, 22, 1857, 1952.
- [45] Zarzycki J., Cambridge University Press, 1991.
- [46] Polska Norma PN – 82 / B – 13151, Pomiar wytrzymałości na zginanie.
- [47] Polska Norma PN – 83 / B – 13152, Pomiar wytrzymałości na uderzenie zginające.
- [48] Blicharski M., Wstęp do inżynierii materiałowej, WNT, Warszawa 2001.
- [49] Polska Norma PN-70/B-13150, Oznaczanie mikrotwardości szkła.
- [50] Wasylak J., Drajewicz M. Świat Szkła, 12, 60 – 63, 2006.
- [51] Drajewicz M., Reben M., Cholewa-Kowalska K., Świat Szkła, 6(109), 60 – 63, 2007.

- [52] Kistler S., Journal American Ceramic Society, 45 - 59, 1962.
- [53] Krasowskaja I. M., Kulikowa E. N., Riabow W. A., Stelko i Keramika, 4 - 13, 1963.
- [54] Saggiaro B. Z., Journal of Non-Crystalline Solids 352, 2783 – 2790, 2006.
- [55] <http://www.zeiss.de/>
- [56] Mallick K. K., Holland D, Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 2524 – 2536, 2005.
- [57] Suszunska M., Szmida M., Grau P., Materials Science and Engineering, A319 – 321, 702 – 705, 2001.
- [58] Bousbaa Ch., Madjoubi A., Hamidouche M., Bouaouadja N., Journal of European Ceramic Society, vol. 23, 331 – 343, 2003.
- [59] Tzer-Shin Sheu, Green D. J., Journal Materials Science, vol. 42, 2064 – 2069, 2007.
- [60] Ray N. H., Johnson P. G., Glass Technology, 8, 74, 1967.
- [61] Spoor W. J. Burggraf A. J., Ibid, 7, 13, 1977.
- [62] Fine G. J., Danielson P. S., Phys. Chem. Glasses, 29, 134, 1988.
- [63] Garfinkel H. M., Rothermel D. L., Stookey S. D., Advances in Glass Technology, Plenum Press, New York, 404, 1962.
- [64] Deriano S., Rouxel T., Malherbe S., Journal of European Ceramic Society 24, 2803 – 2812, 2004.
- [65] Livshits V., Potalitsyn M. G., Journal of Non-Crystalline Solids, 263 & 264, 422 – 425, 2000.
- [66] Ziemath E. Saggiaro B, Journal of Non-Crystalline Solids 351, 3870 – 3878, 2005.
- [67] Aukkaravittayapun S., Thin Solid Films 496, 117 – 120, 2006.
- [68] Frischat G., Journal of Non-Crystalline Solids 283, 246 – 249, 2001.
- [69] Bieniasz P., Bielecka A., Ceramika. Polski Biuletyn Ceramiczny / PTCer, vol. 91/2 739 – 744, 2005.
- [70] Gorokhovskiy A., Matzov K., Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 291, 43 – 49, 2001.
- [71] Łodziana Z., Własności tlenku glinu na podstawie obliczeń komputerowych, Manuskrypt, Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków 2004.
- [72] Wiedemann H., Termochimica Acta, 318, 71 – 82, 1998.
- [73] Shek C. H., Nano Structured Material, vol.8, 605 – 610, 1997.
- [74] Janbey A., Journal of European Ceramic Society, 21, 2285 – 2289, 2001.

- [75] Bolewski A., Żabiński W., Metody badań minerałów i skał, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1988.
- [76] Drajewicz M., Wasylak J., Proceedings of the XXI ICG in Strasbourg, 1 – 6 July 2007, Q15.
- [77] Drajewicz M., Wasylak J., Ceramika, Polski Biuletyn Ceramiczny / PTCer, Vol. 92/2, 1317 – 1322, 2007.
- [78] Drajewicz M., Wasylak J., Optica Applicata, 38(2), 2008.
- [79] Pietrzyk M.A., Synchrotron Radiation in Natural Science Vol. 5, No 3, 2006.
- [80] Oleś A., Metody doświadczalne fizyki ciała stałego, WNT, Warszawa, 1998.
- [81] Drajewicz M., Wasylak J., Advanced Material Research vols 39 – 40, 567 – 570, 2008.
- [82] Drajewicz M., Wasylak J., Szkło i Ceramika, 2, 4 – 7, 2008.
- [83] Polska Norma PN–ISO 4802–1, Odporność hydrolityczna powierzchni wewnętrznej pojemników szklanych.
- [84] Certyfikat zgodności GOST – R, 2002
- [85] Blicharski M., Wstęp do inżynierii materiałowej, WNT, Warszawa 2001.
- [86] www.tworzywosztuczne.webpark.pl, Technologia tworzyw sztucznych.
- [87] Łączka M., Optyka i spektroskopia szkieł, Kraków 1999.
- [88] Cienińska M., Ceramika 73, Polski Biuletyn Ceramiczny PAN, 101 – 116, Kraków, 2002.
- [89] Cienińska M., Środa M., Materiały Ceramiczne, 4, 166 – 169, 2005.

Indeks rysunków

Rys. 2.1 Fragment układu CaO - Na₂O - SiO₂ w prostokątnym układzie współrzędnych [22].

Rys. 2.2 Model struktury szkła sodowo - wapniowo – krzemowego [23].

Rys. 2.3 Schemat modyfikacji więźby SiO₂ poprzez dodatek Na₂O.

Rys. 2.4 Schemat modyfikacji więźby SiO₂ poprzez dodatek CaO.

Rys. 2.1.1 Schemat oddziaływania środowiska kwasowego na szkło.

Rys. 2.1.2 Schemat oddziaływania środowiska alkalicznego na szkło.

Rys. 2.2.4.1 Schemat korozji szkła wskutek oddziaływania atmosfery [22].

Rys. 2.3.1.1 Rozkład naprężeń w przekroju zginanego pręta szklanego [21].

Rys. 3.1.1 Rozkład naprężeń w szkłe hartowanym.

Rys. 3.3.1 Schemat procesu niskotemperaturowej wymiany jonowej a) przed wymianą, b) po wymianie [55].

Rys. 3.5.1 Możliwy przebieg procesu uszlachetniania powierzchni AlCl₃ z fazy gazowej.

Rys. 4.1.1 Schemat przemian fazowych wodorotlenków glinu w funkcji temperatury [72].

Rys. 4.1.2 Schemat trygonalnej komórki korundu (α - Al₂O₃). Czerwone sfery reprezentują tlen, szare odpowiadają kationom glinu [71].

Rys. 4.2.2.1 Zdjęcie SEM nanocząstek związków glinu przy powiększeniu 20 000 razy.

Rys. 4.2.2.2 Zdjęcie SEM nanocząstek związków glinu przy powiększeniu 50 000 razy.

Rys. 4.2.2.3 Analiza ziarnowa udziału objętościowego oraz liczbowego cząstek związków glinu.

Rys. 4.3.1 Analiza termiczna DTA nanocząstek związków glinu.

Rys. 4.3.2 Rentgenogram nanocząstek związków glinu bez obróbki.

Rys. 4.3.3 Rentgenogram nanocząstek związków glinu wygrzanego w temperaturze 320°C i 1240°C przez 1h.

Rys. 5.2.1 Obraz SEM: 1. szkła podstawowego, 2. szkła z warstwą nanocząstek związków glinu.

Rys. 5.2.2 Obraz SEM przełamania szkła.

Rys. 5.2.3 Analiza EDAX warstwy szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu w punkcie 1.

Rys. 5.2.4 Analiza EDAX powierzchni szkła podstawowego w punkcie 2.

Rys. 5.2.5 Obraz SEM szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu.

- Rys. 5.2.6 Analiza liniowa szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu.
- Rys. 5.3.1 Obraz AFM powierzchni szkła podstawowego.
- Rys. 5.3.2 Obraz AFM powierzchni szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu.
- Rys. 5.3.3 Obraz AFM powierzchni szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu.
- Rys. 5.4.1 Widno Al²⁷ MAS-NMR nanocząstek związków glinu (P1), sproszkowanego szkła podstawowego (A1), oraz sproszkowanego szkła uszlachetnionego nanocząstkami związków glinu (G1).
- Rys. 5.5.1 Zestawienie wyników z analizy XPS.
- Rys. 5.5.2 Energia wiązań charakterystyczna dla glinu.
- Rys. 6.1.2.1 Ilość tlenu sodu na 100 ml roztworu ekstrakcyjnego.
- Rys. 6.2.1.1 Rodzaje wgłębników do pomiaru mikrotwardości.
- Rys. 6.2.1.2 Kształt piramidki w metodzie Vickersa oraz proces wykonania odcisku [49].
- Rys. 6.2.2.1 Mikrotwardość i przyrost mikrotwardości dla szkieł float podstawowych, wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.
- Rys. 6.2.2.2 Mikrotwardość i przyrost mikrotwardości dla szkieł zielonych float podstawowych, wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.
- Rys. 6.2.2.3 Mikrotwardość i przyrost mikrotwardości dla szkieł opakowaniowych podstawowych, wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.
- Rys. 6.2.2.4 Mikrotwardość i przyrost mikrotwardości dla szkieł gospodarczych podstawowych, wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.
- Rys. 6.2.2.5 Mikrotwardość i przyrost mikrotwardości dla szkieł opakowaniowych wygrzewanych, uszlachetnionych SnCl₄ oraz uszlachetnianych nanocząstkami związków glinu.
- Rys. 6.3.2.1 Wartości i przyrost wytrzymałości na zginanie poprzeczne dla szkieł float podstawowych, wygrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.
- Rys. 6.3.2.2 Wartości i przyrost wytrzymałości na zginanie poprzeczne dla szkieł float zielonych podstawowych, wygrzewanych uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.
- Rys. 6.3.2.3 Wartości i przyrost wytrzymałości na zginanie poprzeczne dla szkieł opakowaniowych podstawowych, wygrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Rys. 6.3.2.4 Wartości i przyrost wytrzymałości na zginanie poprzeczne dla szkieł gospodarczych podstawowych, wygrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Rys. 6.4.1.1 Schemat badania udarności metodą Charpy'ego (1 – ostrze wahadła, 2 – próbka, 3 – podpora) [86].

Rys. 6.4.2.1 Wartości i przyrost wytrzymałości na dynamiczne zginanie dla szkieł float podstawowych, wygrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Rys. 6.4.2.2 Wartości i przyrost wytrzymałości na dynamiczne zginanie dla szkieł float zielonych podstawowych, wygrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Rys. 6.4.2.3 Wartości i przyrost wytrzymałości na dynamiczne zginanie dla szkieł opakowaniowych podstawowych, wygrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Rys. 6.4.2.4 Wartości i przyrost wytrzymałości na dynamiczne zginanie dla szkieł gospodarczych podstawowych, wygrzewanych i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Rys. 6.5.2.1 Przepuszczalność szkła float podstawowego i po uszlachetnieniu nanocząstkami związków glinu.

Rys. 6.5.2.2 Przepuszczalność szkła float zielonego podstawowego i po uszlachetnieniu nanocząstkami związków glinu.

Rys. 6.6.1.1 Różny stan naprężeń w szkłe przy skrzyżowanych osiach optycznych polaryskopu. 1) szkło płaskie hartowane, 2) szkła płaskie odprężone, 3) szkło optyczne.

Rys. 6.6.1.2 Różny stan naprężeń w szkłe płaskim odprężonym (1) oraz w szkłe uszlachetnionym nanocząstkami związków glinu (2).

Rys. 6.6.1.3 Rozkład naprężeń w szkłe podstawowym (1) oraz w szkłe uszlachetnionym nanocząstkami związków glinu (2).

Indeks tabel

Tabela 1.1.1. Przykłady metod stosowanych do otrzymywania nanomateriałów [6].

Tabela 6.1.1.1 Maksymalne wartości odporności hydrolytycznej powierzchni pojemników metodą miareczkowania wg normy PN – ISO 4802–1 [83].

Tabela 6.1.2.1 Ilość zużytego do miareczkowania HCl dla szkieł podstawowych.

Tabela 6.1.2.2 Ilość zużytego do miareczkowania HCl dla szkieł uszlachetnionych nanocząsteczkami związków glinu.

Tabela 6.1.2.3 Ilość tlenu sodu na 100 ml roztworu ekstrakcyjnego.

Tabela 6.1.2.4 Ilość zużytego do miareczkowania HCl dla szkieł uszlachetnionych nanocząsteczkami związków glinu.

Tabela 6.1.2.5 Ilości zużytego HCl do miareczkowania butelek uszlachetnionych fluorem oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Tabela 6.2.2.1 Wyniki pomiarów mikrotwardości badanych próbek szkieł float podstawowych, wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Tabela 6.2.2.2 Wyniki pomiarów mikrotwardości badanych próbek szkieł zielonych float podstawowych, wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Tabela 6.2.2.3 Wyniki pomiarów mikrotwardości badanych próbek szkieł opakowaniowych podstawowych, wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Tabela 6.2.2.4 Wyniki pomiarów mikrotwardości badanych próbek szkieł gospodarczych podstawowych, wygrzewanych oraz uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Tabela 6.2.2.5 Odchylenie standardowe oraz przedział ufności dla szkieł poddanych badaniu mikrotwardości.

Tabela 6.2.2.6 Wyniki pomiarów mikrotwardości szkieł opakowaniowych uszlachetnianych SnCl₄.

Tabela 6.3.2.1 Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie poprzeczne szkieł float podstawowych, po obróbce termicznej i uszlachetnieniu nanocząstkami związków glinu.

Tabela 6.3.2.2 Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie poprzeczne szkła float zielonego podstawowego, po obróbce termicznej i uszlachetnieniu nanocząstkami związków glinu.

Tabela 6.3.2.3 Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie poprzeczne szkła opakowaniowego podstawowego, po obróbce termicznej i uszlachetnieniu nanocząstkami związków glinu.

Tabela 6.3.2.4 Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie poprzeczne szkła gospodarczego podstawowego, po obróbce termicznej i uszlachetnieniu nanocząstkami związków glinu

Tabela 6.3.2.5 Odchylenie standardowe oraz przedział ufności dla szkieł poddanych badaniu wytrzymałości na zginanie poprzeczne

Tabela 6.4.2.1 Wyniki pomiarów wytrzymałości na dynamiczne zginanie szkieł float podstawowych, po obróbce termicznej i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Tabela 6.4.2.2 Wyniki pomiarów wytrzymałości na dynamiczne zginanie szkieł float zielonych podstawowych, po obróbce termicznej i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Tabela 6.4.2.3 Wyniki pomiarów wytrzymałości na dynamiczne zginanie szkieł opakowaniowych podstawowych, po obróbce termicznej i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Tabela 6.4.2.4 Wyniki pomiarów wytrzymałości na dynamiczne zginanie szkieł gospodarczych podstawowych, po obróbce termicznej i uszlachetnionych nanocząstkami związków glinu.

Tabela 6.4.2.5 Odchylenie standardowe oraz przedział ufności dla szkieł poddanych badaniu wytrzymałości na dynamiczne zginanie.

Załącznik 1

**INSTYTUT SZKŁA, CERAMIKI,
MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH I BUDOWLANYCH**

w Warszawie

ODDZIAŁ SZKŁA W KRAKOWIE

LABORATORIUM BADAWCZE

AKREDYTOWANE PRZEZ POLSKIE CENTRUM AKREDYTACJI

30-702 Kraków ul. Lipowa 3

Telefony Laboratorium (0-12) 257-12-00

Centrala (0-12) 423-67-77 Sekretariat (0-12) 423-55-04 Fax (0-12) 423-58-36

<http://www.isic.krakow.pl> e-mail: info@isic.krakow.pl

**Sprawozdanie
z badań szyb przednich klejonych do Fiata 126p pokrytych
nanocząstkami związków glinu.**

Zleceniodawca: **Akademia Górniczo-Hutnicza
Katedra Szkła i Powłok Amorficznych
Al. Mickiewicza 30 30-059 Kraków**

Zespół realizujący: mgr inż. Tadeusz Tarczoń
mgr inż. Jan Wasylak
Robert Bielec

Kraków, 26 luty 2008 r.

1. Przedmiot badań.

Przedmiotem badań były szyby przednie klejone do Fiata 126 p, pokryte nanocząstkami związków glinu, od strony zewnętrznej.

2. Cel badań.

Celem badań było stwierdzenie zgodności przedmiotowych szyb z wymaganiami Regulaminu Nr 43 EKG ONZ dokument: E/ECE/324 - E/ECE/TRANS/505/Rev.1/Add.42/Rev.2 "Jednolite przepisy dotyczące homologacji bezpiecznych oszkleń i materiałów oszkleniowych. (2004) r.).

3. Przebieg i wyniki badań.

3.1. Próbkki do badań.

Dostarczono do badań wymienione niżej próbki: 2 szyby do samochodu Fiat 126 p

3.2. Przebieg badań.

3.2.1 Badanie zniekształcenia optycznego

Badanie przeprowadzono zgodnie z p. 9.2 Załącznika 3 Regulaminu nr 43 EKG ONZ. na każdej z dwóch szyb przednich. Badanie polegało na określeniu wielkości wywołanego przez szybę zniekształcenia obrazu pól kołowych o średnicy 8,0 mm.

3.2.2 Badanie powstawania obrazu wtórnego.

Badanie przeprowadzono zgodnie z p.9.3 Załącznika 3 Regulaminu nr 43 EKG ONZ dla każdej z dwóch szyb przednich. Badanie polegało na określeniu wielkości rozdwojenia obrazu obserwowanej przez szybę plamki świetlnej.

3.2.3. Badanie odporności szyb na zmiany temperatury.

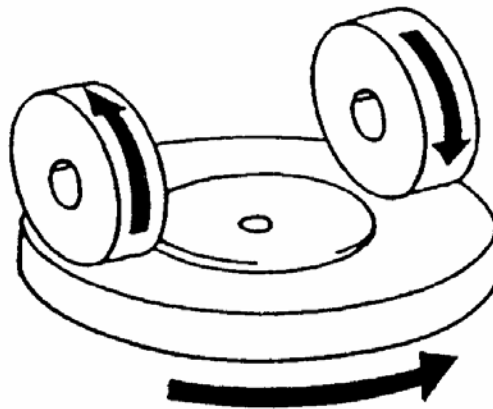
Badanie polegało na poddaniu szyb działaniu zmiennych temperatur zgodnie z p.8. Załącznika 3 Regulaminu nr 43 ECE na dwóch szybach przednich, które umieszczono w komorze klimatycznej SANYO w temperaturze $-40^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ na okres 6 godzin; następnie szyby przeniesiono na wolne powietrze o temperaturze $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ na okres jednej godziny, po czym szyby umieszczono w strumieniu powietrza o temperaturze $72^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ na okres 3 godzin. Po ponownym ich umieszczeniu na wolnym powietrzu w temperaturze $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ i schłodzeniu do tej temperatury dokonano oględzin i oceny.

3.2.4 Badanie odporności na działanie wilgoci

Badanie przeprowadzono zgodnie z p.7 Załącznika 3 Regulaminu nr 43 EKG ONZ. Dwie szyby umieszczono w położeniu pionowym przez 2 tygodnie w komorze klimatycznej SANYO, w której utrzymywano temperaturę $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ i wilgotność względną $95 \pm 4\%$. Szyby zabezpieczono przed spadaniem na próbki kropli tworzących się na ścianach lub stropie komory służącej do przeprowadzania badań.

3.2.5 Badanie odporności na ścieranie

Badanie odporności szkła z nanopowłoką przeprowadzono zgodnie z punktem 5.1 Załącznika 6 Regulaminu nr 43 EKG ONZ z wykorzystaniem urządzenia Taber Abraser przedstawionego schematycznie na rys. 1, składającego się z tarczy poziomej, z umieszczonym pośrodku zaciskiem, obracającej się wokół swej osi w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu wskazówek zegara z szybkością 65 to 75 obr./min oraz z dwóch obciążonych równoległych ramion, z których każde posiada specjalny krążek ścierny obracający się swobodnie wokół poziomego trzpienia na łożysku kulkowym; każdy krążek wywiera na próbkę do badań nacisk odpowiadający masie 500 g. Po wykonaniu 1000 cykli ścierania na próbkach o wymiarach 100 x 100 mm, wyciętych z szyb gotowych przeprowadza się pomiar współczynnika rozproszenia światła przy użyciu spektrofotometru PG 5500 (hazemetru) z kulą całkującą firmy Gardner Instruments (USA)



3.2.6 Badanie przepuszczalności światła

Badanie przepuszczalności światła przeprowadzono zgodnie z punktem 9.1 Załącznika 3 Regulaminu Nr 43 EKG ONZ przy użyciu spektrofotometru PG 5500

3.3. Wyniki badań.

3.3.1 Badanie zniekształcenia optycznego

Wielkość wywołanego zniekształcenia w obrazie nie przekraczała 2' kątowych dla strefy A i dla strefy B.

3.3.2 Badanie powstawania obrazu wtórnego.

Obserwowana wielkość rozdwojenia obrazu we wszystkich badanych szybach nie przekroczyła 9' kątowych w strefie A i w strefie B.

3.3.3. Badanie odporności szyb na zmiany temperatury.

Badanie odporności na zmiany temperatury dało wynik pozytywny, ponieważ szyby poddane badaniu nie wykazują żadnych pęknięć, zmatowień, rozwarstwień lub innych widocznych wad.

3.3.4 Badanie odporności na działanie wilgoci

Wynik badania odporności na działanie wilgoci jest zadowalający, ponieważ po badaniu nie zaobserwowano żadnej poważnej zmiany w odległości większej niż 10 mm od brzegów szyby po utrzymywaniu ich przez okres dwóch godzin w temperaturze otoczenia.

3.3.5 Badanie odporności na ścieranie

Wyniki rozproszenia światła po 1000 cyklach ścierania przedstawiono w tabelicy 1.

Tabela. 1

Nr próbki	R ₁ [%]	R ₂ [%]	R ₃ [%]	R ₄ [%]	R _{sr} [%]
2a	1,21	1,26	0,86	1,27	1,15
2b	0,99	0,86	1,4	0,91	1,04
2c	1,41	0,65	0,78	1,41	1,06
3a	1,21	0,45	0,73	0,86	0,81
3b	1,62	0,46	0,93	1,12	1,03
3c	0,5	0,80	0,72	0,73	0,69

Średnie rozproszenie światła po ścieraniu wynosi dla szyby bez nanopowłoki 1,08 %, a dla szyby z nanopowłoką 0,84 %. Obie szyby spełniają wymagania Regulaminu R43 EKG ONZ ponieważ nie przekraczają wartości rozproszenia 2%.



Fot.1 Urządzenie Taber Abraser



Fot.2 Spektrofotometr PG 5500

3.2.6 Badanie przepuszczalności światła

Wyniki przepuszczalności światła przedstawiono w tabelicy 2.

Tabela. 2

Nr próbki	T ₁ [%]	T ₂ [%]	T ₃ [%]	T ₄ [%]	T _{śr} [%]
2a	87,1	86,4	87,5	87,7	87,2
2b	86,5	87,3	86,3	86,4	86,6
2c	87,3	88,2	87,6	86,8	87,5
3a	87,2	88,3	87,2	87,0	87,4
3b	85,8	87,8	86,9	86,5	86,8
3c	87,6	88,3	88,6	87,8	88,1

Średnia przepuszczalność światła w zakresie widzialnym przy iluminancie A wynosi 87,1% dla szyby Nr 2 a 87,4% dla szyby Nr 3 – wobec wymaganej przepuszczalności powyżej 75%.

4. Wniosek końcowy.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdza się, że szyby przednie klejone, gięte do samochodu Fiat 126p, o grubości nominalnej 4,96 mm, wyprodukowane przez firmę „NORD GLASS II” Spółka z o.o. w Koszalinie i pokryte nanocząstkami związków glinu spełniają wymagania Regulaminu nr 43 EKG ONZ w zakresie bezpiecznych oszkleń do pojazdów silnikowych, przy czym obserwuje się podwyższenie odporności na działanie czynników klimatycznych, a zwłaszcza odporności na ścieranie szyby z nanopowłoką związków glinu.