

*Sprawozdanie z laboratorium inżynierii nowych
materiałów*

Temat:
Badanie struktury i podstawowych właściwości szkła

**Marcin Kowalski, Aleksandra Rekowska, Michał Rymś,
Michał Stobiecki, Grzegorz Sykuła
sem. VI
Wydz. Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej**

I. Wstęp teoretyczny

Szkło jest substancją o właściwościach mechanicznych zbliżonych do ciała stałego. Powstaje w wyniku przechłodzenia stopionych surowców, głównie minerałów. Szkło otrzymać można z bardzo prostych składników, takich jak na przykład; czysty piasek kwarcowy (SiO_2); soda (Na_2CO_3) i wapień (CaCO_3). Brak uporządkowanej struktury w przestrzeni zbliża szkło do cieczy, natomiast sztywność i kruchość do ciał stałych. W życiu codziennym termin szkło kojarzy nam się z szybami okiennymi. Jest to dowód na to, że szkło dobrze przepuszcza promienie widzialne (ok.90%).

Szkło ma kilka pożytecznych cech: nie przewodzi ciepła ani elektryczności i ma twardą powierzchnię niereagującą z większością chemikaliów. Szkło w stanie ogrzewania stopniowo mięknie i powoli przechodzi w gęstą ciecz. W czasie oziębiania ciecz staje się coraz mniej płynna, stopniowo przechodzi w masę plastyczną dającą się formować, aż wreszcie zastyga w postaci zupełnie sztywnej. Ani w czasie ogrzewania, ani w czasie studzenia szkła nie możemy stwierdzić określonej, stałej temperatury, w której następuje topnienie lub krzepnięcie. Wiemy jednak jak wygląda ułożenie atomów tlenu i krzemu w stanie krystalicznym, a jak w stanie szklistym. W stanie krystalicznym atomy ułożone są w kształcie figur geometrycznych np. sześciątów, a w stanie szklistym uporządkowane są asymetrycznie (nie można wyróżnić komórek elementarnych).

1. Trochę historii.

Szkło jest pierwszym tworzywem sztucznie wytworzonym przez człowieka. Pierwsze wyroby ze szkła (paciorki, ozdoby), pojawiły się w Mezopotamii i Egipcie ok. 3400 lat p.n.e. Przez długi czas od momentu wynalezienia szkło było nieprzezroczystą masą. Barwione szklane kuleczki (perły) i podłużne paciorki służyły jako ozdoba już w starożytnym Egipcie i Rzymie. Około 1500 roku p.n.e. szklarstwo rozwinęło się na dużą skalę w Egipcie, skąd około 800 roku p.n.e. przejęli tę umiejętność Fenicjanie, a od nich przeszła z czasem do Greków i Rzymian. W ostatnich wiekach p.n.e. w Fenicji wprowadzono dmuchanie szkła, co znacznie ułatwiało i przyspieszało produkcję naczyń szklanych. Istotny rozwój wiedzy na temat szkła dokonał się w Imperium Rzymskim, gdzie zajmowało ono ważną pozycję. Początkowo sprowadzano je z terenów Syrii, gdzie wynaleziono piece pozwalające na uzyskanie odpowiednio wysokiej temperatury płynnego szkła ($1400 - 1500^\circ\text{C}$), tak że możliwe stało się jego formowanie przez dmuchanie. Tam też dzięki dodaniu rudy manganu (braunsztynu) po raz pierwszy udało się wytworzyć szkło przezroczyste.

Pierwszą wzmiankę o szybach ze szkła podał w 290 roku n.e. pisarz kościelny Laktancjusz. W starożytności ośrodkiem produkcji i handlu szkłem była przez długi czas Aleksandria, w średniowieczu głównie Bizancjum i do końca XIII wieku Wenecja. Ważnym zastosowaniem szkła był wynalazek soczewki. W Chinach znano je już około 940 roku. W XIII wieku wykorzystano je w okularach w Chinach i niezależnie, we Włoszech, a następnie w Holandii w mikroskopie (koniec XVI wieku), i lunecie (początek XVII wieku).

Od XVII wieku nastąpił poważny rozwój europejskiej produkcji szkła. W 1615 roku T. Percival wprowadził do hut szkła węgiel, a w 1790 roku Szwajcar Paul Louis Guniard mieszanie wytapianej masy szklanej. W tym samym wieku rozwinęła się w Czechach - po udanych próbach dodania kredy i węgla potasu - technika produkcji szkła szlachetnego, pełnego blasku i twardego - kryształu. Wyjątkowo ważna była tu technika rżnięcia i rzeźbienia szkła. Powstawały bogate w szlify kielichy i puchary, które naśladowały dzieła wykonane z kryształu górskiego. Dzięki szlifowi padające nań światło załamywało się, w pełni ukazując doskonałą jakość materiału wyjściowego. Pod koniec XVII wieku Anglicy odkryli, że przez dodanie tlenku ołowiu można je udoskonalić jeszcze bardziej. Stosunkowo miękki kryształ ołowiowy wymaga jednak doskonalszego szlifowania.

Decydujące znaczenie miało zastosowanie w produkcji szkła w 1856 roku przez Niemców, braci Ernsta Wenera i Karla Wilhelma von Siemens, pieca wannowego ogrzewanego gazem świetlnym. Stworzyli też oni podwaliny zautomatyzowanej produkcji szkła. Pierwsze kompletne automaty do produkcji butelek, wynalezione w 1898 roku przez Amerykanina M. J. Owensa, zaczęto stosować w przemyśle USA na początku XX wieku. Od 1884 roku, dzięki badaniom niemieckiego chemika Otto Friedricha Schotta zaczęto wytwarzać rozmaite gatunki szkła laboratoryjnego.

W Polsce najstarsze wyroby ze szkła odkryto w Wolinie (X-XI wiek), a w Kruszwicy - pierwszy warsztat szklarski (XII-XIII wiek). W XVI wieku pracowało w Polsce około 30 hut, zaś największy rozkwit produkcji szkła stołowego, zwierciadeł i szyb przypada na XVIII wiek.

2. Wyrób szkieł.

Pierwszym procesem w produkcji szkła jest pozyskiwanie i magazynowanie materiału. Surowce stosowane do produkcji szkła są pochodzenia mineralnego (np.: piasek, wapień, dolomit, anhydryt, chromit itp.) oraz produktami przemysłu chemicznego (np.: soda). Surowce dostarczane są transportem samochodowym w cysternach samowyładowczych i składowane są w silosach. Pozostałe surowce, np.: piasek i stłuczka muszą być uszlachetniane w hucie. Innym ważnym surowcem jest stłuczka: własna - odpad produkcyjny, po rozdrobnieniu może być stosowana do produkcji oraz stłuczka obca, pokonsumpcyjna musi być poddana procesowi oczyszczania na linii mycia i uszlachetniania.

Kolejnym procesem jest przygotowanie zestawu. Zestawienie zestawu szklarskiego polega na odważeniu według receptury odpowiednio dobranych i przygotowanych surowców. Proces sporządzania zestawu odbywa się w ruchu ciągłym, cyklu trzymianowym na dwóch niezależnych liniach.

Do wyrobu szkła w laboratorium studenckim wykorzystuje się np.:

0,50 mola SiO_2

0,45 mola PbO

0,05 mola K_2O

Sporządzanie zestawu składa się z następujących etapów:

- pobranie surowca z miejsca składowania,
- dokładne, automatyczne zgodne z recepturą odważenie surowców,
- dostarczenie odważonych surowców do mieszarki,
- wymieszanie.

Sporządzanie zestawów (odważanie, transport do mieszarki, mieszanie) jest sterowane automatycznie. Następnie z mieszarki zestaw szklarski transportowany jest systemem taśmociągów do zbiorników przypieczowych, gdzie następuje topienie szkła.

Wiadomo, że określoną barwę szkła nadają różne składniki (tzw. modyfikatory). Na przykład po dodaniu manganu (Mn) i niklu (Ni) szkło zabarwi się na fioletowo natomiast po dodaniu żelaza (Fe) i chromu (Cr) na zielono. Ponadto naukowcy opracowali jeszcze wiele innych kombinacji łączenia pierwiastków do otrzymywania różnych kolorów szkła. Dla otrzymania jeszcze większej ilości odcieni szkła dodaje się też bieli cynkowej (ZnO), substancji barwiących oraz odbarwiających. W ten właśnie sposób możemy otrzymać każdy kolor, który jest nam potrzebny. Dodanie glinu i boru powoduje natomiast wzrost odporności mechanicznej i termicznej szkła, a gdy dodamy tlenku ołowiu, w szkłe zmieni się współczynnik załamania światła. Tak, więc dla uzyskania specjalnego rodzaju szkła, wystarczy dodać do niego odpowiednie składniki.

Topienie szkła polega na stopieniu zestawu szklarskiego (w postaci jednorodnej mieszanki), klarowaniu i ujednorodnianiu oraz studzeniu wytopionej masy do temperatury wyrobowej. Proces ten przebiega jednocześnie, lecz w różnych częściach pieca (jego przestrzeni).

Proces topienia szkła jest skomplikowanym zagadnieniem, który można podzielić na kilka podstawowych faz (podział na przedziały temperaturowe):

- podgrzewanie zestawu szklarskiego. W trakcie tej fazy następuje wydzielenie wilgoci zawartej w surowcach, wody krystalicznej,
- przemiany topienie szkła,
- proces klarowania szkła ok. $1550\text{ }^\circ\text{C}$,
- ujednorodnienie chemiczne i termiczne szkła.

Kolejny etap zajmuje formowanie szkła. Nowoczesna technologia jak i konieczność uzyskiwania dużych szybkości formowania wymagają zastosowania automatów rządowych. W zależności od urządzeń, jakie posiada huta, stosowane są różne ilości sekcji formowania.

Formowanie wyrobów odbywa się w następujących fazach:

- formowanie kropli masy szklanej o odpowiednim kształcie, masie i temperaturze,
- w maszynie formującej z kropli gorącej masy szklanej kształtowane są wstępne kształty tzw. „bańki”,
- w tej samej maszynie formującej kształtowane są wyroby żądanego kształtu,
- następuje utrwalenie uformowanego kształtu odpowiedniego wyrobu przez schłodzenie wyrobów silnym strumieniem chłodnego powietrza poza maszyną formującą.

Typowe matryce szkliste wykorzystywane w procesie produkcji to:

- SiO₂ krzemianowe,
- P₂O₅ fosforanowe,
- GeO₂ germanianowe,
- B₂O₃ boranowe

Ostatnim etapem produkcji szkła jest proces odprężania, który przebiega w odprężarkach gazowych i elektrycznych. Zadaniem tego procesu jest usunięcie naprężeń wewnętrznych w wyrobach. W odprężarce wyroby zostają podgrzane do górnej granicy odprężania, przetrzymane w tej temperaturze, a następnie rozpoczyna się proces powolnego schładzania. Odprężone wyroby poddane są sortowaniu. Wyroby przechodzą przez linię sortowniczą wyposażoną w urządzenia do automatycznej kontroli wyrobów na wady np.: spękania, wtrącenia gazowe i stałe, wady wymiarowe.

3. Rodzaje szkła.

Szkło wodne jest to syropowatej gęstości ciecz będąca wodnym roztworem krzemianu sodu lub potasu. Stosowane jest do ochrony przeciwogniowej tkanin, papy, drewna i do wyrobów kitów i farb ognioochronnych.

Szkło ołowiowe jest łatwo topliwe i ma duży współczynnik załamania światła. Z tego powodu służy do wyrobu kryształów i soczewek.

Szkło z dodatkiem ołowiu lub bizmutu, wytwarzane w atmosferze wodorowej (ołów zostanie zredukowany), z przezroczystego staje się czarne, pojawiają się w nim defekty i naprężenia, co wykorzystuje się do produkcji powielaczy elektronowych.

Szkło potasowe składa się głównie z K₂O (tlenku potasu), CaO (tlenku wapnia) i SiO₂ (tlenku krzemu). Jest to szkło trudno topliwe, więc znalazło sobie zastosowanie w laboratoriach chemicznych. Jest ono niezastąpione, gdyż nawet na lekcjach chemii często ogrzewamy próbki do wysokich temperatur. Zwykłe szkło w tych warunkach odkształciłoby się i niemożliwe byłoby przeprowadzania doświadczeń laboratoryjnych.

Szkło sodowe ma natomiast niską temperaturę topnienia. Składa się głównie z tlenku sodu, wapnia i krzemu. Ma bardzo duże zastosowanie w życiu codziennym. Z pewnością sami nie zdajemy sobie sprawy, jak często się z nim spotykamy. Szkło to służy do wyrobu sprzętów codziennego użytku takich jak: szklanki, naczynia i szyby okienne. Również stosujemy je do produkcji opakowań szklanych; butelek i słoików.

Szkło kwarcowe składa się głównie z tlenku krzemu. Jest trudno topliwe. Ma dużą odporność na zmiany temperatury oraz mały współczynnik rozszerzalności. Cechuje je też dobra przepuszczalność promieni widzialnych i nadfioletu. Szkło kwarcowe znalazło sobie zastosowanie w produkcji naczyń laboratoryjnych i elementów aparatury optycznej. Jednak głównie służy do produkcji lamp kwarcowych.

Szkło światłowodowe krzemionkowe (90% SiO₂ i 10% GeO₂), ma stosunkowo niską temperaturę topnienia i duży stopień jednorodności, charakteryzuje się dość dużą tłumiennością dla większości długości fal świetlnych. Istnieją jednak bardzo wąskie szczeliny, w których dla ściśle określonej długości fali tłumienność jest nawet kilkadziesiąt razy mniejsza. Szczeliny te noszą nazwę okien transmisyjnych, umożliwiających transport informacji.

Szkło bezpieczne jest to rodzaj specjalnego szkła, które w wyniku hartowania po rozbiciu rozpada się na małe kawałki o zaokrąglonych, niekaleczących krawędziach. Jednym z rodzajów tego szkła jest szkło zbrojone. Jest ono walcowane z wtopioną siatką metalową, co zapobiega rozpryskiwaniu się szkła przy pęknięciu. Szkło to jest głównie stosowane w budownictwie i motoryzacji (szyby samochodowe).

Szkło artystyczne kształtuje się na gorąco z masy płynnej. Wyroby szklane dekoruje się emaliami i złoceniami, szlifowaniem, grawerowaniem, punktowaniem i rysowaniem diamentem. Można też trawić powierzchnię kwasem i matować piaskiem. Współcześnie w wytwarzaniu szkła artystycznego wykorzystuje się przede wszystkim możliwości, które oferuje sam materiał.

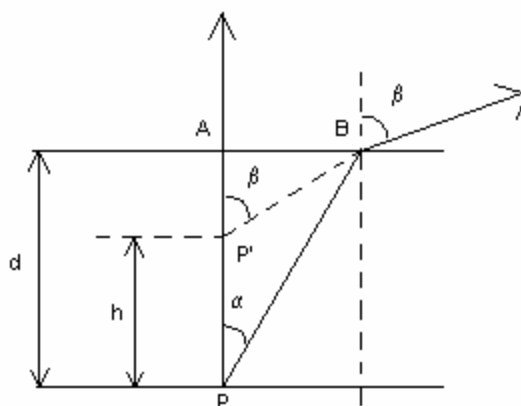
Kształtowanie szkła ciekłego daje w efekcie nowe, bogate formy przedmiotów. Produkcja ta może odbywać się automatycznie przy użyciu maszyn lub własnoręcznie.

Proszki szklane, jak na przykład węglík krzemowy (SiC) oraz diamentowy służą jako materiały ściernicze.

II. Przebieg ćwiczeń i opracowanie wyników.

1. Pomiar współczynnika załamania światła w szkle metodą Chaulnesa (próbka nr.7).

Załamanie światła na granicy przejścia światła do ośrodka optycznie gęstszego sprawia, że przedmioty umieszczone w tym ośrodku wydają się bliższe niż w rzeczywistości. Można wykorzystać to zjawisko do zmierzenia wartości współczynnika załamania tego ośrodka.



rys.1

Obserwując punkt P (rys. 1) poprzez płytkę płasko-równoległą widzimy go w położeniu P', czyli otrzymujemy podniesienie obrazu na wysokość h. Analizując trójkąty ABP oraz ABP', po podstawieniu $AB=e$, $AP=d$ oraz $AP'=d-h$ otrzymujemy:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{e}{d} = \sin \alpha, \quad \text{gdy } \alpha \rightarrow 0$$

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{e}{d-h} = \sin \beta, \quad \text{gdy } \beta \rightarrow 0$$

$$\text{czyli } n = \frac{\sin \beta}{\sin \alpha} = \frac{d}{d-h}$$

gdzie: d - grubość próbki

h - podniesienie obrazu

W trakcie pomiarów wykorzystano mikroskop, w którym można było regulować śrubą, której pełny obrót powodował przesunięcie $z=0,5\text{mm}$, pokrętko miało 50 działek (około $\sim 0,01\text{mm}$ na każdą).

Zmierzona za pomocą śruby mikrometrycznej grubości badanej próbki szkła wyniosła:
 $d = 4,2\text{mm}$

W procesie pomiarowym za pomocą mikroskopu otrzymano następujące wyniki:

h – 2 obroty 45 kresek, co daje wartość równą 1,45mm
 d – 7 obrotów 10 kresek co daje wartość równą 3,60mm

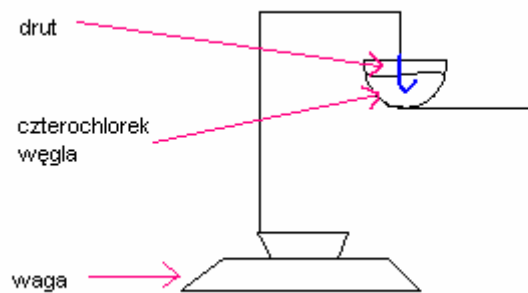
zatem:

$$n = \frac{d}{d-h} = \frac{3,6}{3,6-1,45} \cong 1,67$$

Współczynnik załamania naszej próbki wyniósł zatem: $n = 1,67$

2. Pomiar gęstości szkła metodą Archimedesesa (próbka nr.414).

Gęstość ciał stałych można wyznaczyć bezpośrednio, odwołując się do prawa Archimedesesa, i mierząc siłę wyporu, która jest równa ciężarowi cieczy w objętości zanurzonego ciała. W metodzie tej nie wyznaczamy bezpośrednio objętości ciała, może to więc być nieforemna bryła.



rys.2

Bryłkę zawieszoną na cienkim druciku umocowanym na belce wagi ważymy dwukrotnie, raz w powietrzu i powtórnie, gdy bryłka całkowicie zanurzona jest w cieczy (czterochlorek węgla). Pod szalką wagi (patrz rys. 2) umieszczona jest podstawka, na której ustawia się zlewkę z cieczą. Podstawkę należy ustawić w taki sposób, aby nie dotykała szalki. M masę drucika zanedbujemy, jeśli jest mniejsza od czułości wagi. W pomiarach uzyskujemy ciężary odpowiednio $m_1 \cdot g$ i $m_2 \cdot g$. Ponieważ siła wyporu $F_w = \rho_c \cdot V \cdot g$ możemy wypisać dwa równania:

$$\begin{aligned} m \cdot g &= m_1 \cdot g \\ m \cdot g - \rho_c \cdot V &= m_2 \cdot g \end{aligned}$$

Niewiadomymi są masa bryłki, m i jej objętość V . Po rozwiązaniu równania względem m i V uzyskujemy gęstość bryłki:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_c$$

Celem ćwiczenia było zbadanie gęstości próbki szklanej oznaczonej symbolem (nr.414) SiBiSb, o masie $m = 1,3129\text{g}$ oraz grubości $d=4,2\text{mm}$. Materiał, z którego zrobiona jest próbka nie jest dipolowy, niezbyt trujący, nie miesza się z wodą, ale próbka przylacza cząsteczki czterochloru węgla i masa rośnie.

Dla badanej próbki obliczono jej skład molowy, a wyniki zamieszczono w poniższym zestawieniu:

		0,3mola
SiO ₂	70	12,6126g
Bi ₂ O ₃	21,5	37,7273g
Sb ₂ O ₃	1	0,8745g
K ₂ O	7,5	4,5495g

Korzystając z tablic fizycznych odczytano wartości gęstości czterochloru węgla, dla poszczególnych wartości temperatur:

	$\rho[\text{g}/\text{cm}^3]$
0°C	1,6326
10	1,6135
20	1,5939
30	1,5748
40	1,5557
50	1,5361
60	1,5165

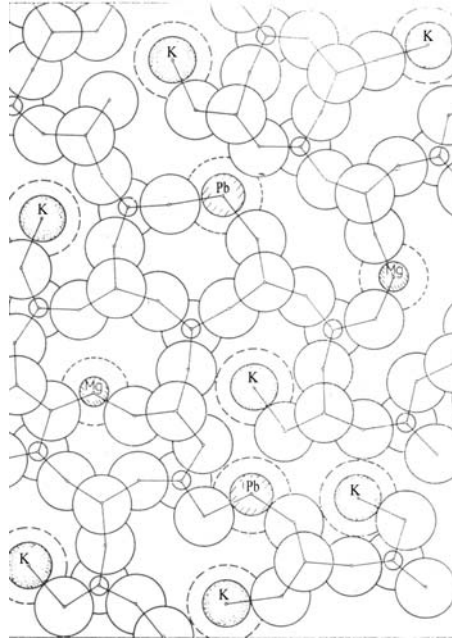
Przyjęto, że w pomieszczeniu laboratoryjnym panowała temperatura 20°C.

dрут: wypór 0,003233 (pomijalnie mały)
wzrosło 0,8910 do 0,8912

Znając wszystkie potrzebne dane wyznaczyć możemy gęstość badanej próbki korzystając wzoru:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_c = \frac{m_1 \cdot g}{m_1 \cdot g - m_2 \cdot g} \rho_c = \frac{1,3129 \text{ g}}{0,8911 \text{ g}} \cdot 1,5939 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 2,3484 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

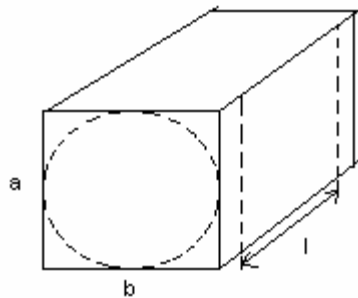
Zatem gęstość badanej próbki wyniosła $\rho = 2,3484 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$



Powyższy rysunek przedstawia strukturę jednej z badanych próbek. Jest to przestrzenny model rzutowany na płaszczyznę rysunku, molekularnej warstwy o lokalnym częściowym uporządkowaniu wewnętrznym występującym w sieci węzłowej złożonego szkła tlenkowego potasowego-krzemianowego, zbudowanej z łączonych narożami tetraedrów SiO_4 o różnym stopniu odkształcenia.

3. Pomiar przewodności elektrycznej szkła.

W ramach badania szkła dokonano badania przewodności elektrycznej szkła (odwrotność oporu właściwego) $\sigma = \frac{1}{\rho}$. W tym celu umieszczono płytkę z badanego materiału (rys.3) w urządzeniu badającym oporność w zależności od przyłożonego napięcia. Uzyskane wyniki zebrano w poniższej kolumnie.



rys.3

$$a = 1,52\text{mm}$$

$$b = 1,25\text{mm}$$

$$l = 6,17\text{mm}$$

$$\text{średnica} = 1,56$$

$$R = \frac{U}{I} = \rho \frac{l}{S}$$

$$U = 10V$$

$$I = 206,000mA$$

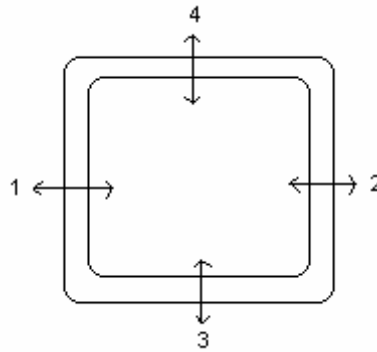
$$t = 5h22min, 400^{\circ}C$$

Mając wszystkie potrzebne dane możemy obliczyć przewodność szkła przekształcając wzór:

$$\sigma = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho \cdot l} = \frac{I}{U} = \frac{206mA}{10V} = 20,6 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\Omega}$$

4. Pomiar grubości warstwy napyłonej na szkło elektrody.

Pomiar polegał na wyznaczeniu mnożnika dla lewego okularu mikroskopu, w oparciu o znaną wartość prawego i szerokość badanej elektrody napyłonej na próbkę w formie kwadratowego pierścienia jak na rys. 4.



Rys.4

Pomiary:

nr	Prawy okular (2,08μm)	lewy okular (3,60μm)
1	16 (33,28μm)	11
2	18 (37,44μm)	8
3	15 (31,2μm)	10
4	16 (33,28μm)	9

Na podstawie dokonanych pomiarów określono, że mnożnik lewego okularu wynosi w przybliżeniu 3,60μm. wynik ten uzyskano poprzez uśrednienie odczytanej szerokości elektrody, oraz podzieleniu tej grubości przez uśrednioną ilość podziałek dla lewego okularu.

Bibliografia:

J. Dudkiewicz, B. Kusz – Laboratorium z fizyki cz.2; skrypt PG.

<http://www.wynalazki.mt.com.pl/wyn/szklo.html>