

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”**



**СЕРКІЗ ОКСАНА КОСТЯНТИНІВНА**

УДК 666.181.2

**ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ЗМІЦНЕННЯ ЛИСТОВОГО СКЛА  
КОНТАКТНИМ ГАРТУВАННЯМ**

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Львів – 2015

Робота виконана на кафедрі хімічної технології силікатів у Національному університеті «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник -** кандидат технічних наук, доцент  
**Жеплинський Тарас Богданович,**  
Національний університет «Львівська політехніка».

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Голеус Віктор Іванович,**  
Український державний  
хіміко-технологічний університет  
проректор з науково-педагогічної роботи, завідувач  
кафедри хімічної технології кераміки та скла

кандидат технічних наук, доцент  
**Плємянніков Микола Миколайович,**  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»,  
доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла

Захист відбудеться «28» грудня 2015 року о 14.00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.09 Національного університету «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів-13, пл. Св. Юра, 9, IX навчальний корпус, ауд. 214.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» за адресою: вул. Професорська, 1, м. Львів-13, 79013.

Автореферат розісланий « » листопада 2015 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої  
ради Д 35.052.09  
д. т. н., професор



**Я.М. Гумницький**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Серед значної кількості способів зміцнення скла найбільш поширеним і ефективним є термічне гартування. Завдяки гартуванню підвищується міцність, ударна в'язкість і термостійкість виробів із скла. Це дає можливість використовувати листове скло як будівельний конструкційний матеріал (сходи, перекриття, підлога тощо). Тому розроблення і вдосконалення методів гартування скла є актуальним питанням.

Одним із недоліків сучасних технологій термічного зміцнення скла повітряним методом є значна енергоємність процесу, оскільки під час гартування необхідно використовувати високопотужні (600 Вт і більше) вентилятори для ефективного охолодження і транспортування листів уздовж печі. Крім того, важливим питанням є розширення геометричних обмежень розмірів гартованих листів скла. Це торкається гартування скла товщиною менше, ніж 3,5 мм і більше, ніж 19 мм, а також габаритних розмірів менше, ніж 400×400 мм.

Одним із перспективних енергоощадних методів термічного гартування є контактний метод. У даному випадку завдяки зміні системи охолодження зникає потреба у використанні високопотужних вентиляторів і виникає можливість гартування скла різних розмірів без суттєвої перебудови параметрів технологічного циклу.

Експлуатаційні властивості гартованого скла залежать від максимальної величини напружень стиску на поверхні та від товщини стиснутого шару. Різні методи і режими охолодження зумовлюють різний характер розподілу напружень у склі. У контактному методі процес охолодження відрізняється від традиційного присутністю шару теплопровідного матеріалу. Тому виникає потреба у дослідженні властивостей поверхні та структури напруженого стану скла.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертація виконана в межах науково-дослідної роботи «Фізико-хімічні основи керування процесами структуро- і фазоутворення для підвищення ефективності виробництва будівельної кераміки і покращення експлуатаційних властивостей гартованого листового скла» за тематичним планом Міністерства освіти і науки України (№ 0115U000458). Робота відповідає науковому напрямку «Розроблення енергоощадних новітніх технологій отримання нових і покращення експлуатаційних характеристик існуючих тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» кафедри хімічної технології силікатів Національного університету «Львівська політехніка». У зазначеній роботі автор був виконавцем.

**Мета роботи і задачі дослідження.** Метою роботи є розроблення технологічних параметрів гартування листового флоат-скла енергоощадним контактним методом для підвищення його експлуатаційної надійності.

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити наступні завдання:

- вибрати оптимальні технологічні параметри гартування скла контактним методом: матеріал теплопровідних пластин, температурні режими прогрівання та способи охолодження скла;
- дослідити особливості розподілу напружень у склі, гартованому контактним методом;

- порівняти експлуатаційні властивості скла, гартованого повітряним та контактним методом;
- провести дослідження структурних особливостей поверхневого шару гартованого скла та їх вплив на експлуатаційні властивості;
- дослідити можливість додаткового підвищення міцності гартованого скла та розробити заходи забезпечення його експлуатаційної надійності;
- розробити конструкцію напівпромислової установки гартування листового скла контактним методом.

*Об'єкт дослідження:* процес гартування скла шляхом охолодження його поверхні водою через шар теплопровідного матеріалу.

*Предмет дослідження:* листове флоат-скло, гартоване контактним та повітряним методами.

*Методи дослідження:* експериментальні дані одержували за допомогою стандартних методик та сучасних методів досліджень.

Визначення залишкових напружень у гартованому склі проводили оптичним методом за допомогою полярископа-поляриметра ПКС-250, епюри розподілу одержано на полярископі SCALP- 03. Оптимізація режимів гартування скла системи «теплопровідні пластини - скло» проводили шляхом застосування двохфакторного математичного планування другого порядку. Фізико-хімічні властивості скла визначали з використанням стандартних методик технології скла. Структуру та оксидний склад листового скла визначали за допомогою скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP з системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy та ІЧ-спектроскопії методом відбивання і поглинання, при цьому використовували спектрофотометр Specord M80.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в наступному:

- вперше розроблено та оптимізовано метод енергоощадного гартування скла охолодженням його поверхні водою через шар теплопровідних пластин;
- встановлено вищу ефективність контактного методу гартування порівняно із повітряним завдяки збільшенню товщини поверхневого стиснутого шару та зменшенню величини напружень розтягу всередині скла;
- поглиблено наукові уявлення про структурні особливості поверхневого шару гартованого скла та їх вплив на експлуатаційні властивості;
- одержало подальший розвиток положення про домінуючу роль інтервалу склування у механізмі утворення залишкових гартувальних напружень;
- теоретично обгрунтовано та експериментально підтверджено ефективність ступеневого нагрівання скла під час гартування.

**Практичне значення одержаних результатів.** У результаті проведення комплексу експериментальних досліджень розроблено енергоощадну технологію гартування скла контактним методом через шар теплопровідного матеріалу, яка дає можливість знизити енергозатрати і одержати скло із підвищеними експлуатаційними властивостями. Покращення якості гартованого скла відбувається завдяки більш рівномірному нагріванню і охолодженню скла через шар теплопровідних пластин під час гартування. Завдяки цьому збільшується товщина стиснутого шару і величина параметра  $\chi$  (відношення напружень стиску до розтягу). Напруження розтягу у середньому шарі скла гартованого контактним методом не

перевищує граничну межу міцності, що дає змогу здійснювати свердління та різання загартованих зразків скла.

Розроблення та вдосконалення конструкції установки контактної гартування дало змогу мінімізувати її габаритні розміри та знизити енергозатрати на транспортування листів скла. Апробація розробленого методу здійснювалась у промислових умовах ТОВ «Глас Трьош Львів».

Теоретичні та методологічні розроблення, наведені в дисертації, використано в курсі лекцій «Технологія скляних виробів», «Фізика, хімія та технологія скла» при підготовці студентів за спеціальністю 7(8).05130104 «Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» у Національному університеті «Львівська політехніка».

**Особистий внесок здобувача** полягає у виборі напрямку дослідження, формулюванні мети роботи, виборі методик та проведенні експериментів. Вказані технологічні параметри гартування скла контактним методом та закономірності зміни властивостей при застосуванні цього методу, що характеризують наукову новизну роботи, одержані дисертантом особисто. Аналіз результатів досліджень, формулювання наукових припущень виконано спільно із науковим керівником.

У переліку праць за темою дисертаційної роботи внесок здобувача у публікаціях полягає у наступному:

- досліджено процес утворення залишкових напружень за різних режимів гартування [6, 10, 12, 13, 14];
- встановлено взаємозалежність між фізико-хімічними властивостями скла та структурними особливостями поверхневого шару [1, 4, 8, 11];
- досліджено характер зміни мікротвердості у листовому склі залежно від умов вимірювання [2, 3, 5, 7, 9];
- розроблено додаткові елементи установки контактної гартування скла [15-19].

**Апробація результатів роботи.** Основні положення та результати дисертації доповідались на міжнародних та національних науково-технічних конференціях: «Сучасні технології тугоплавких, неметалічних та силікатних матеріалів» (Харків, 2011); «70 студентська науково-технічна конференція» (Львів, 2012); «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалічних та силікатних матеріалів» (Дніпропетровськ, 2011, 2013); «11<sup>th</sup> Students' Science Conference» (Вроцлав, Польща, 2013); «3<sup>rd</sup> International Conference of Young Scientists CCT-2013» (Львів, 2013); «XI Міжнародна науково-технічної конференції «ABIA-2013» (Київ, 2013); «34<sup>th</sup> International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques» (Київ, 2014).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 19 наукових праць, з них 5 статей у фахових науково-технічних виданнях, 1 стаття в іноземному періодичному виданні, 8 публікацій у матеріалах вітчизняних та міжнародних конференцій, 1 патент України на винахід та 4 патенти України на корисну модель.

**Структура та обсяг роботи.** Основна частина дисертації викладена на 110 сторінках основного тексту і складається із вступу, п'яти розділів та загальних висновків. Повний обсяг дисертації становить 141 сторінок, включає 30 таблиць на 32 сторінках, 39 рисунків на 39 сторінках, список використаних джерел із 141 найменувань на 14 сторінках та 9 додатків на 15 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання досліджень, розкрито наукову новизну та практичне значення результатів, подано загальну характеристику роботи.

У **першому розділі** проведено огляд сучасної науково-технічної та патентної літератури з питань зміцнення листового скла для забезпечення високої експлуатаційної надійності. Обґрунтовано переваги проведення додаткового термічного оброблення для підвищення експлуатаційних характеристик скла. Розкрито механізм утворення залишкових напружень під час гартування, що базується на особливостях зміни його ТКЛР та пружно-пластичного стану в інтервалі склування.

Проаналізовано вплив температури, інтенсивності та тривалості охолодження на ступінь гартування скла та важливість забезпечення рівномірності охолодження. Наведено технологічні обмеження щодо товщини та розмірів листів скла та відзначено необхідність пошуку способів їх вирішення.

Показано вплив стану поверхні на властивості скла та проаналізовано способи зміцнення скла шляхом модифікування поверхневого шару.

У заключній частині огляду літератури визначено мету роботи та завдання, які необхідно виконати для її досягнення.

У **другому розділі** наведено характеристики вихідних зразків скла, описано методики та установки, які використовувались для гартування і дослідження фізико-хімічних властивостей та структурних особливостей скла.

Визначення залишкових напружень у гартованому склі проводили оптичним методом за допомогою полярископа-поляриметра ПКС-250, епюри розподілу одержано на полярископі SCALP- 03. Оптимізація режимів гартування скла системи «теплопровідні пластини-скло» та режиму додаткового термічного оброблення проводили шляхом застосування двохфакторного математичного планування другого порядку. Структуру та оксидний склад листового скла визначали за допомогою скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP з системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy, ІЧ-спектри відбивання і поглинання одержано на спектрофотометрі Specord M80.

**Третій розділ** присвячено розробленню технологічних параметрів гартування скла контактним методом.

З метою вибору температурного інтервалу гартування листового скла проведено дослідження термічного розширення вихідних зразків різного оксидного складу (табл. 1) товщиною 6 мм та розміром 50×10 мм.

Таблиця 1

**Оксидний склад зразків листового флоат-скла, мас. %**

№ складу	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
1	71,8	0,7	0,1	8,6	4,4	0,3	14,1
2	71,3	1,2	0,1	8,8	4,2	0,3	14,1

Виявлено (табл. 2), що збільшення співвідношення CaO:MgO в оксидному складі вихідного скла призводить до зростання ТКЛР в інтервалі температур 50-350 °С від  $84 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> до  $89 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>. Ще більшою є різниця ТКЛР в інтервалі склування і становить  $245 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> та  $270 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> відповідно для скла складу №1 і №2. Саме ці значення ТКЛР є визначальними під час гартування скла. Виходячи з цього, можна спрогнозувати більшу схильність до утворення залишкових напружень у склі складу №2.

Таблиця 2

### Результати аналізу дилатометричних кривих

№ складу скла	ТКЛР · 10 <sup>7</sup> , град <sup>-1</sup>		Температура склування, °С
	$\alpha_{(50-350 \text{ } ^\circ\text{C})}$	$\alpha_{(T_g-T_f)}$	
1	84	245	545
2	89	270	555

Оскільки при контактному методі охолодження скла здійснюють шляхом інтенсивного поливання теплопровідних пластин водою, то ефективність цього методу суттєво залежить від теплофізичних характеристик пластин, між якими зафіксовані зразки скла.

На основі результатів випробувань різних матеріалів теплопровідних пластин (табл. 3) встановлено, що найбільш ефективними для контактного гартування є неметалеві пластини на основі Si та Si-Al, які характеризуються високою надійністю та термостійкістю. Для пластин на основі Si максимальна температура експлуатації становить 690 °С, коефіцієнт теплопровідності ( $\lambda$ ) – 1,3 Вт/(м·град), для пластин на основі Si-Al ці значення становлять 685 °С та 1,2 Вт/(м·град) відповідно.

Таблиця 3

### Основні характеристики теплопровідних пластин

Основний хімічний елемент пластин	Розміри, мм	$\lambda$ , Вт/(м·град)	Питомий тепловий опір, м <sup>2</sup> · °С/Вт	Максимальна температура експлуатації, °С	Термін експлуатації, цикли
C	8,5×85×125	120,0	0,07	680	10
Fe	14,5×85×125	50,2	0,29	650	20
Si	4×85×125	1,3	3,07	690	>50
Si-Al	4×85×125	1,2	3,33	685	>50
C-B	10×80×110	3,7	2,70	680	15

Важливим з точки зору досягнення максимальної ефективності гартування є визначення оптимального режиму нагрівання і охолодження системи «пластини - скло». Оперуючи даними стосовно характеру впливу умов гартування на величину залишкових напружень, було проведено оптимізацію процесу гартування за допомогою двофакторного планування експерименту. На підставі розрахунків встановлено оптимальні умови гартування між пластинами на основі Si: витрата води – 0,45 л/(с·м<sup>2</sup>), час охолодження – 45 с; для пластин на основі Si-Al: витрата води – 0,60 л/(с·м<sup>2</sup>), час охолодження – 35 с.

Виявлено, що зі збільшенням інтенсивності охолодження (витрата води та час охолодження) величина залишкових напружень у склі зростає. Однак при дуже інтенсивному охолодженні, коли витрата води є більшою, ніж  $0,60 \text{ л}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$ , виникають значні напруження розтягу у центральних шарах, які спричинюють руйнування виробів.

Аналіз епюри розподілу напружень по товщині зразків скла, гартованих згідно розробленого оптимального режиму (рис. 1) показав, що товщина стиснутого шару знаходиться в межах 1,3-1,4 мм (табл. 4). У склі, гартованому традиційним методом, ця товщина є меншою і рівна 1 мм (1/6 від загальної товщини). Збільшення зони стиску дає можливість суттєво підвищити експлуатаційну надійність скляних виробів.

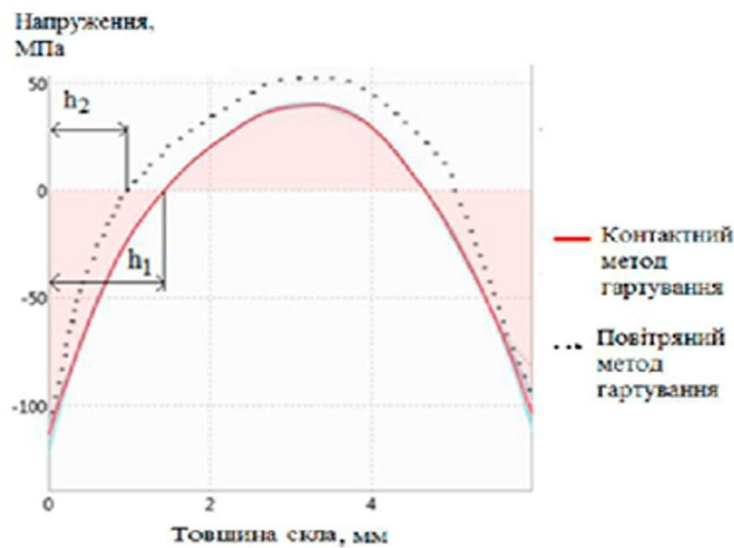


Рис. 1. Епюра розподілу напружень у склі, гартованому контактним та повітряним методами (товщина стиснутого шару  $h_1=1,4 \text{ мм}$ ,  $h_2=1,00 \text{ мм}$ )

Встановлено, що використання даного способу охолодження призводить не тільки до збільшення товщини стиснутого шару, а й величини параметру  $\chi$ . Розраховано, що при повітряному гартуванні за умови значення напружень стиску 110 МПа  $\chi$  становить 2,1, в той час як для контактного гартування даний параметр може досягати 2,9.

Окрім того, у традиційному методі гартування величина напружень розтягу у середньому шарі перевищує границю міцності скла при згині, тому таке скло не підлягає механічному обробленню. У склі, гартованому контактним методом, напруження розтягу знаходяться в межах 38-44 МПа, що дає змогу здійснювати свердління та різання загартованих зразків скла.

Таблиця 4

#### Особливості розподілу залишкових напружень у гартованому склі

Вид гартування	Напруження стиску, МПа	Напруження, розтягу, МПа	Параметр $\chi$	Товщина тиснутого шару, мм
Контактний метод	100	37	2,7	1,3
	110	38	2,9	1,4
Повітряний метод	110	52	2,1	1,0



Відомо, що нерівномірність розповсюдження залишкових напружень по поверхні виробу та їх асиметрія вздовж поперечного перерізу може призвести до руйнування гартованих виробів під час експлуатації. Тому було проведено контроль якості розподілу залишкових напружень на поверхні гартованого зразка шляхом перегляду інтерференційної картини, утвореної після проходження поляризованого променя через товщину виробу. Результати показали (табл. 5), що при однакових значеннях величини залишкових напружень у зразках, гартованих контактним методом площа зони із нерівномірним розподілом напружень є меншою, ніж у зразків, гартованих повітрям.

Отже, можна зробити висновок, що завдяки наявності теплопровідних пластин, між якими зафіксовані зразки скла, під час охолодження на поверхні скла формуються більш рівномірно розповсюджені напруження стиску, ніж у склі, гартованому традиційним методом. Це вказує на більшу експлуатаційну надійність скла, гартованого контактним методом.

Таблиця 5

**Площа зон із максимальною асиметрією розподілу напружень у гартованому склі**

Величина залишкових напружень, пор/см	Площа зони із максимальним значенням асиметрії, %	
	Контактний метод	Повітряний метод
2,2	8	12
2,4	9	13

**У четвертому розділі** на підставі експериментальних досліджень встановлено оптимальні параметри визначення мікротвердості для гартованого листового скла. В результаті досліджень встановлено, що визначення необхідно проводити на висушеній поверхні скла, величина навантаження повинна складати 100 г, тривалість витримування індентора у навантаженому стані – 15 с. Вказані параметри дають змогу забезпечити мікропластичний режим проникнення індентора та зменшити величину похибки.

Встановлено, що після термічного гартування величина мікротвердості скла зменшується. Однак у зразків скла, гартованих контактним методом її значення є на 100 МПа більшими, ніж у зразків, гартованих повітрям.

Дослідження залежності мікротвердості від величини залишкових напружень показали, що при збільшенні напружень від 0,5 до 2,4 пор/см її значення суттєво не змінюється. Однак, як видно з рис. 2, при контактному гартуванні спостерігається незначне збільшення величини мікротвердості, а при повітряному гартуванні – зменшення. В загальному, величина мікротвердості скла, гартованого контактним методом у всьому діапазоні напружень є більшою, ніж гартованого повітрям.

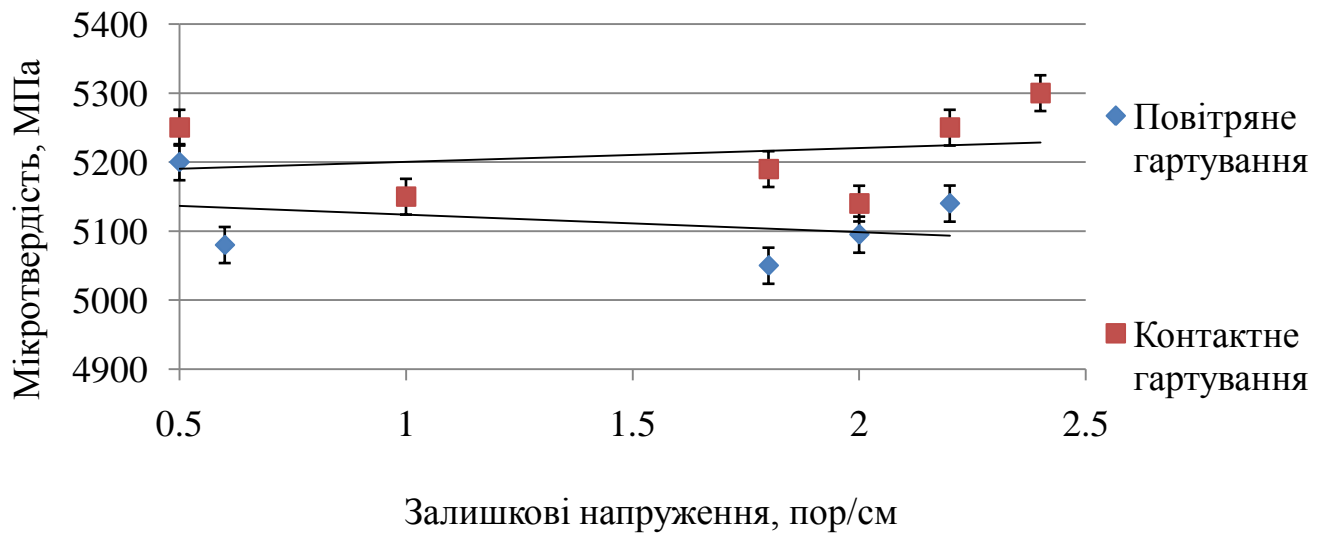


Рис. 2. Залежність мікротвердості від величини залишкових напружень

Для встановлення причин зменшення величини мікротвердості проведено хімічний аналіз складу поверхні вихідного та гартованого скла. Як видно з табл. 6, оксидний склад поверхні вказаних зразків є різний. Це можна пояснити тим, що під час нагрівання до температури гартування структура скла досягає пластичного стану і має місце дифузія іонів  $\text{Na}^+$  із внутрішніх шарів скла до поверхневих. В результаті, їх вміст на поверхні гартованих зразків є більшим. Менший вміст іонів  $\text{Na}^+$  на поверхні зразків, гартованих контактним методом порівняно із традиційним, очевидно, пов'язаний із їх подальшою дифузією у поверхню теплопровідних пластин. Відомо, що збільшення вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у поверхневому шарі призводить до зменшення величини мікротвердості. У зразках, гартованих повітрям вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  є більший, ніж у зразках, гартованих контактним методом, відповідно, величина мікротвердості є нижчою.

Таблиця 6

**Оксидний склад поверхні вихідного та гартованих зразків скла**

Оксиди	Вихідний, мол. %	Гартований повітряним методом, мол. %	Гартований контактним методом, мол. %
$\text{Na}_2\text{O}$	9,8	10,5	10,2
$\text{MgO}$	6,6	6,8	6,9
$\text{SiO}_2$	74,6	73,5	73,1
$\text{CaO}$	9,0	9,2	9,8

Окрім визначення мікротвердості, було проведено дослідження тріщиностійкості зразків листового скла за допомогою обрахунку сумарної довжини мікротріщин, що виникають у кутах відбитка під час проникання індентора із навантаженням 200 г. Як видно з рис. 3, сумарна довжина мікротріщин у гартваному склі є меншою, ніж у вихідному. Це явище можна пояснити тим, що утворені напруження стиску в результаті гартування блокують поширення мікротріщин, тим самим підвищуючи поріг їх утворення.

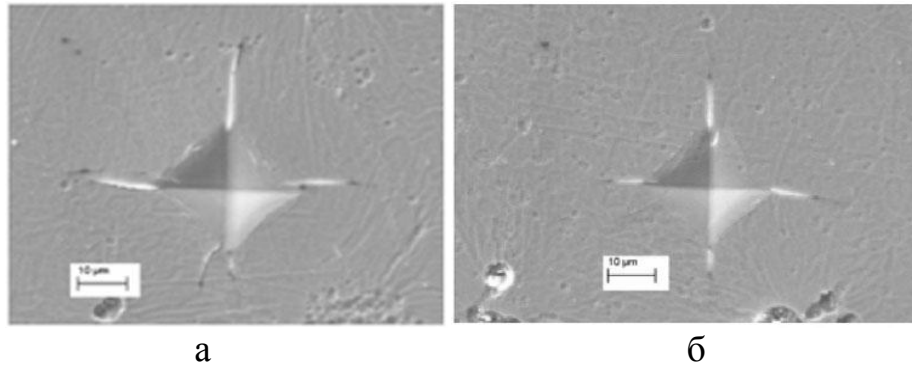


Рис. 3. Відбитки піраміди Віккерса у вихідному (а) та гартованому контактним методом склі (б) при навантаженні на індентор 200 г

Дослідження показали (рис. 4), що із збільшенням тривалості витримування індентора у навантаженому стані від 5 до 20 с сумарна довжина мікротріщин у кутах відбитка зростає як у вихідному, так і гартованому зразках скла. Однак, ця величина у гартованому склі є меншою, ніж у вихідному в середньому на 45 %. Окрім того, процес розповсюдження мікротріщин у гартованих зразках і у вихідному склі має різний характер. У гартованих зразках довжина мікротріщин зростає за умови тривалості витримування індентора від 5 до 10 с, в подальшому ця величина практично не змінюється. У вихідному зразку скла спостерігається постійне збільшення довжини мікротріщин в інтервалі витримування індентора від 5 до 20 с.

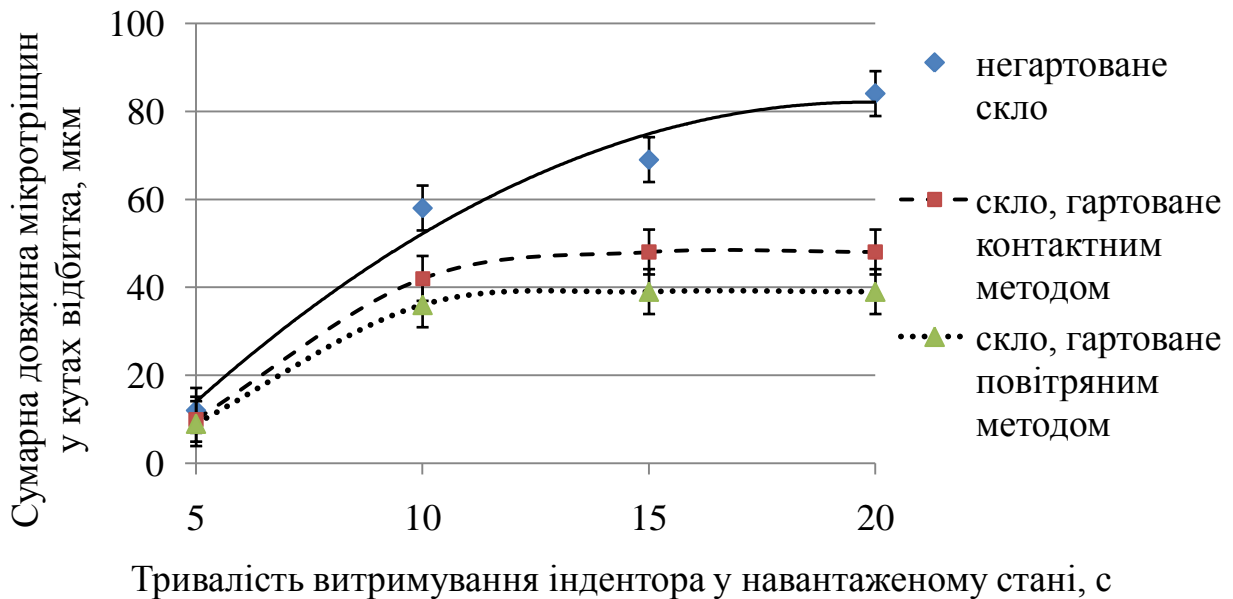


Рис. 4. Залежність величини сумарної довжини мікротріщин від тривалості витримування індентора у навантаженому стані

Оскільки величина мікротвердості скла пов'язана із поверхневою енергією, то проводилось її визначення за методом Оуенса – Вендта – Рабеля – Каелбля. Результатами встановлено (табл. 7), що поверхнева енергія гартованих зразків є більшою, ніж у вихідному. Високі значення величини поверхневої енергії скла 60,0-61,0 мДж/м<sup>2</sup> характерні для поверхонь із нижчим значенням ступеня зв'язаності силіцій-кисневого каркасу.

## Поверхнева енергія зразків листового флоат-скла

Зразок скла	Величина залишкових напружень, пор/см	Вільна поверхнева енергія, мДж/м <sup>2</sup>		
		полярна складова	дисперсійна складова	загальне значення
Вихідний	-	40,2	17,7	57,9
Гартований повітрям	2,0	35,7	25,8	61,5
Гартований контактним методом	2,0	35,1	24,7	59,8

ІЧ-спектри відбивання гартованих зразків скла підтверджують зниження ступеня зв'язаності силіцій-кисневого каркасу під час гартування (рис. 5). Однак у склі, гартованому повітряним методом це явище проявляється у більшій мірі, ніж у зразках гартованих контактним методом. Максимум піку валентних коливань зв'язків Si – O – Si у контактному методі відповідає частоті 1060 см<sup>-1</sup>, у повітряному методі спостерігається зміщення піку в сторону менших частот з максимумом за 1050 см<sup>-1</sup>. Найбільшою є частота цих коливань у вихідному склі, яка становить 1065 см<sup>-1</sup>. Це явище може бути однією із причин зниження величини мікротвердості у гартованих зразках скла.

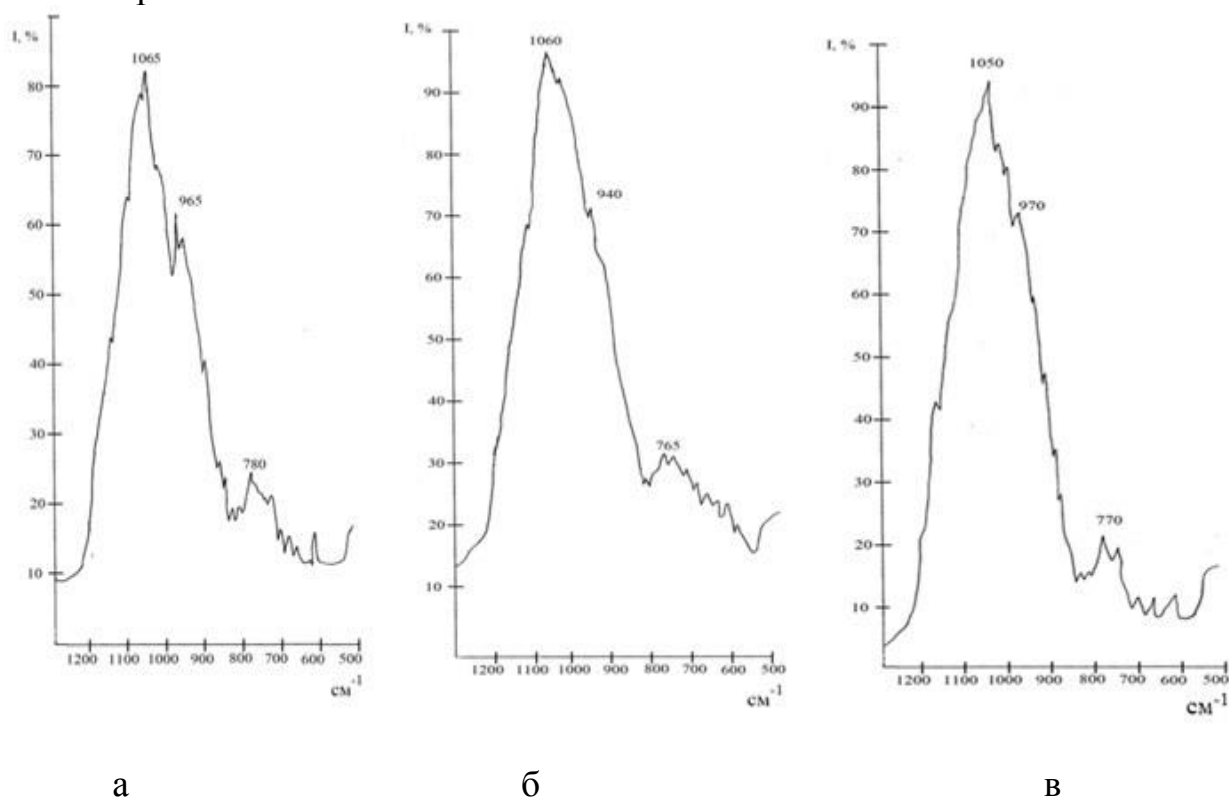


Рис. 5. ІЧ-спектри відбивання скла: а – вихідний зразок, б – зразок, гартований контактним методом, в – зразок, гартований повітрям

Аналіз числових значень окремих складових сумарної енергії поверхні показав, що значення полярної складової гартованих зразків є меншими, ніж у вихідному, що обумовлює збільшення гідрофобності поверхні скла. Як видно з

рис. 6, із збільшенням величини залишкових напружень від 0 до 2,2 пор/см крайовий кут змочування зростає від 35 до 44°. Однак, дана залежність має різний характер зміни при різних способах гартування. Крива залежності крайового кута змочування від величини напружень зразків скла, гартованих повітрям знаходиться вище від кривої, отриманої для зразків скла, гартованих контактним методом. Як правило, при зростанні величини напружень від 0 до 2,2 пор/см крайовий кут змочування збільшується на 15%.

Це можна пояснити зменшенням кількості силанольних груп Si – OH в результаті проходження високотемпературної реакції поліконденсації:



У випадку контактного гартування ця реакція гальмується наявністю навколо зразка скла теплопровідних пластин, які заважають випаровуванню отриманої в результаті реакції води.

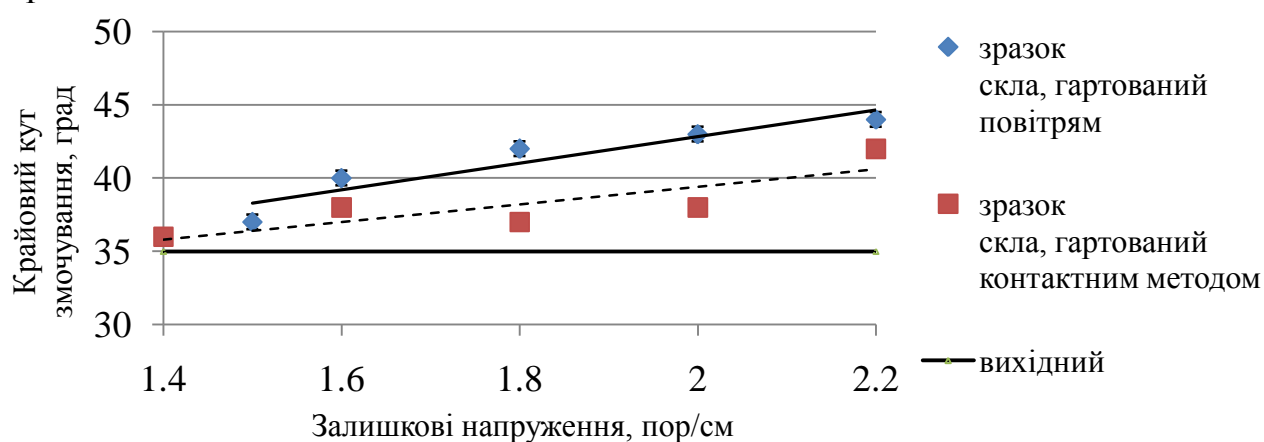


Рис. 6. Залежність крайового кута змочування від величини залишкових напружень

Для дослідження структурних особливостей поверхневого шару гартованого скла проводилось пошарове визначення мікротвердості шляхом травлення у суміші концентрованих кислот і води HF:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O в об'ємному співвідношенні 1:1,5:2,5.

Встановлено, що травлення поверхні призводить до зменшення величини мікротвердості як у вихідному, так і у гартованому склі (рис. 7). Відповідно, морфологія поверхні змінюється і це в значній мірі впливає на величину мікротвердості, тому одержані криві можна поділити на 3 ділянки:

- ділянка стрімкого зменшення мікротвердості при стравлюванні шару 0,01 мм, що відбувається в результаті розпушування структури дією фторидної кислоти;
- ділянка плавного зниження мікротвердості при стравлюванні шару 0,01-0,1 мм, яка зумовлена сповільненням розпушуючої дії кислоти;
- ділянка зменшення мікротвердості скла при стравлюванні шару більше 0,1 мм, яка пов'язана із особливістю зміни хімічного складу поверхневих шарів.

У склі, гартованому повітряним методом, зміна мікротвердості на другій ділянці має інший характер. Тут спостерігається деяке її збільшення пов'язане із низьким значенням початкової мікротвердості, а також із імовірною дією напружень стиску.

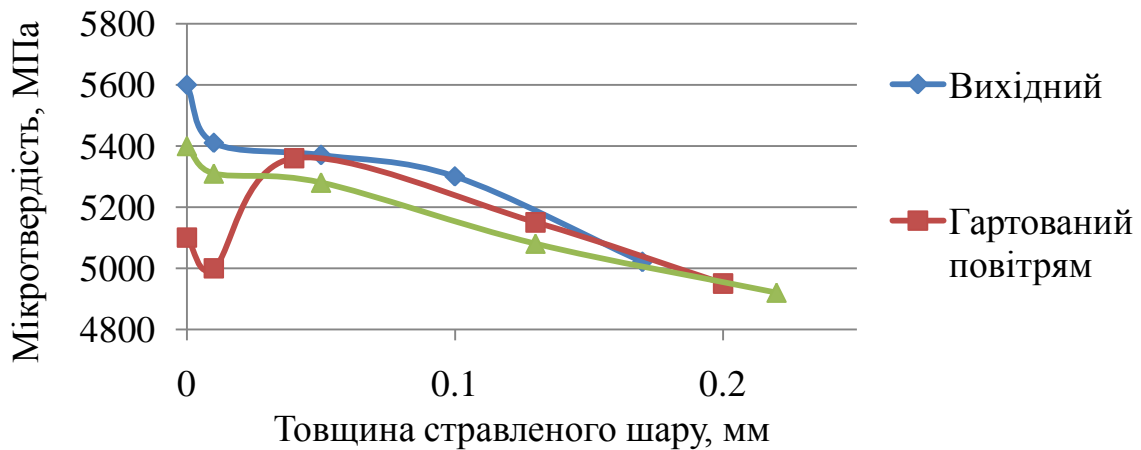


Рис. 7. Зміна величини мікротвердості під час травлення зразків скла

У склі, гартованому повітряним методом, зміна мікротвердості на другій ділянці має інший характер. Тут спостерігається деяке її збільшення, пов'язане із низьким значенням початкової мікротвердості, а також із імовірною дією напружень стиску.

Результати хімічного аналізу складу поверхні вихідного та травленого скла дають змогу пояснити зниження величини мікротвердості під час травлення скла. Отримані результати показали (табл. 8), що оксидний склад окремих шарів скла є різний. При цьому із збільшенням товщини стравленого шару має місце зростання вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  і зменшення вмісту  $\text{SiO}_2$ . Менший вміст натрій оксиду на поверхні скла можна пояснити процесом його звітрювання під час формування стрічки скла.

Таблиця 8

**Оксидний склад шарів поверхні листового флоат-скла**

Оксиди	Нетравлений зразок, мол. %	Стравлено 0,1 мм, мол. %	Стравлено 0,6 мм, мол. %
$\text{Na}_2\text{O}$	9,8	10,4	12,5
$\text{MgO}$	6,6	6,9	6,2
$\text{SiO}_2$	74,6	73,9	73,1
$\text{CaO}$	9,0	8,8	8,2

Зміна оксидного співвідношення на поверхні повинна певною мірою впливати на густину скла. Тому паралельно з визначенням мікротвердості, було проведено дослідження густини поверхневих шарів скла.

Визначення густини зразків скла підтвердили результати досліджень Р.Гардона. Густина вихідного скла є більшою, ніж у гартованому склі і становить  $(2505 \pm 0,5)$   $\text{кг}/\text{м}^3$ . Густина обох гартованих зразків скла рівна  $(2495 \pm 0,5)$   $\text{кг}/\text{м}^3$ . Але на відміну від Р.Гардона, у роботі встановлено, що на поверхні гартованого скла існує шар з низькою густиною (рис. 8). В середньому вона є меншою на 45-65  $\text{кг}/\text{м}^3$ , ніж у вихідному склі.

Можна вважати, що це явище є головною причиною зменшення величини мікротвердості у гартованому склі. Порівнюючи значення густини поверхні

гартованих зразків скла, можна зауважити, що у склі, гартованому контактним методом ця величина є на  $25 \text{ кг/м}^3$  більшою, ніж у склі, гартованому повітрям. Це пояснює більшу мікротвердість у випадку контактного гартування.

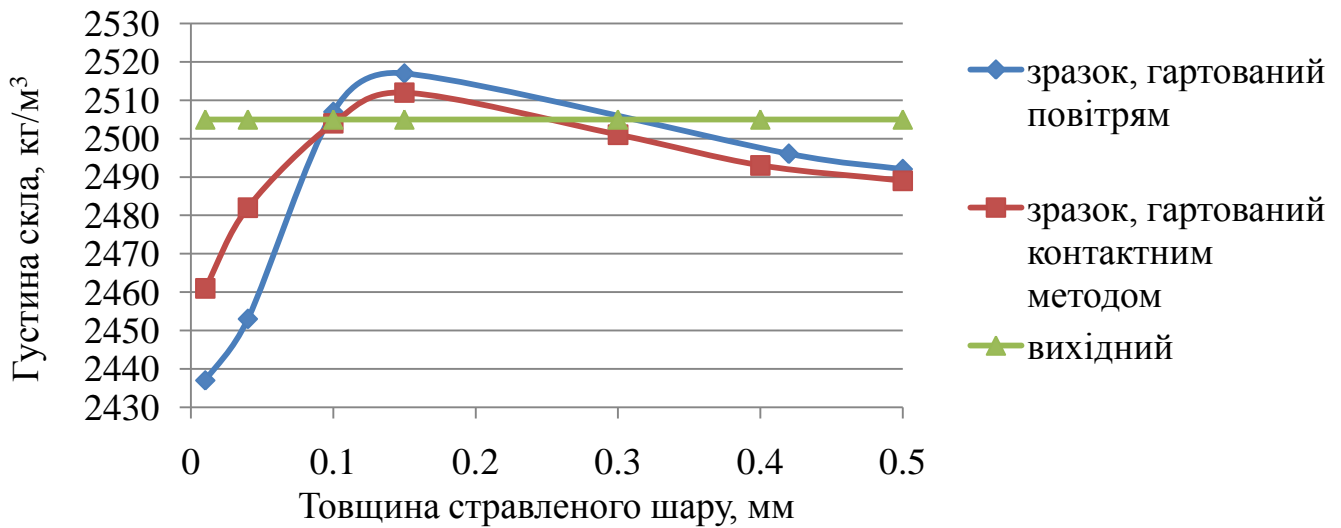


Рис. 8. Пошаровий розподіл густини зразків скла

Із метою дослідження впливу зменшення густини поверхневого шару гартованого скла на його експлуатаційні властивості було проведено визначення хімічної стійкості, термостійкості і міцності. Результати показали, що кислотостійкість гартованого скла менша, ніж вихідного. Однак, інші властивості значно покращуються. Зокрема, у склі з величиною залишкових напружень  $1,2 \text{ пор/см}$  має місце наступна зміна властивостей. Термостійкість зростає від  $73$  до  $135$   $^{\circ}\text{C}$  для скла, гартованого контактним методом і від  $73$  до  $125$   $^{\circ}\text{C}$  – повітряним. Ударна міцність гартованих зразків однакова і становить  $3,6 \text{ Дж}$  (для вихідного зразка  $2,1 \text{ Дж}$ ). Величина міцності при згині скла, гартованого контактним методом більша, ніж гартованого повітрям і становить  $150 \text{ МПа}$ , для повітряного методу –  $135 \text{ МПа}$ . Міцність вихідного скла становить  $60 \text{ МПа}$ .

**П'ятий розділ** дисертації присвячений розробленню напівпромислової установки контактного гартування скла. Її вдосконалення базувалось на зміні розміщення пристроїв нагрівання і охолодження скла для зменшення енерговитрат та розмірів установки, а також збільшення терміну експлуатації пластин.

Установку для гартування показано на рис. 9. Перед встановленням в піч листові скло 1 фіксується між теплопровідними пластинами 2. Згодом зверху опускається піч 3, за допомогою якої здійснюється нагрівання теплопровідних пластин 2. Після досягнення температури гартування, піч піднімається вгору і одночасно з цим пристрої охолодження 2 підводяться до теплопровідних пластин. Охолодження теплопровідних пластин 2 здійснюється водою за допомогою пристрою поливання 6.

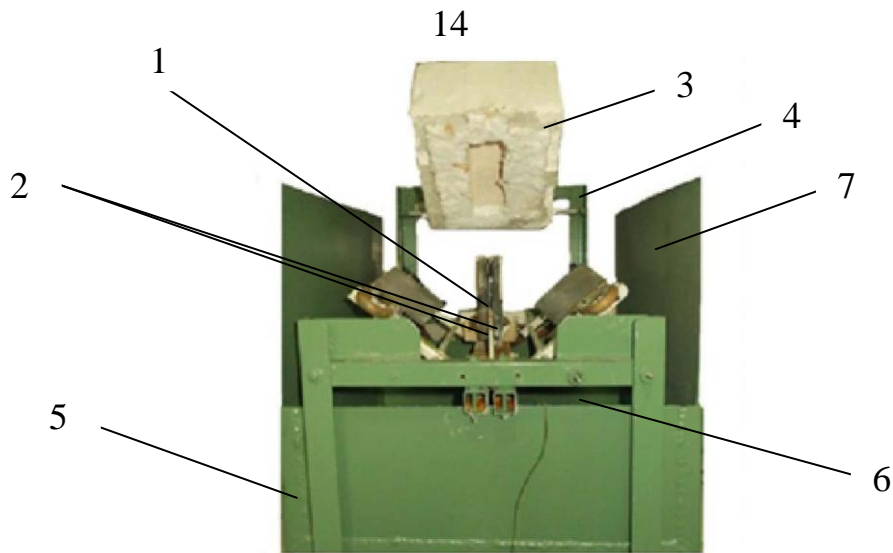


Рис. 9. Напівпромислова установка для контактного гартування скла:  
 1 – листове скло; 2 – теплопровідні пластини; 3 – піч; 4 – каркас;  
 5 – ємність для води; 6 – пристрій поливання водою, 7 – захисні екрани

Контактний метод гартування відрізняється від традиційного способу охолодження листів скла, тому вивчалась динаміка зміни температури скла під час процесу поливання теплопровідних пластин водою. Дослідження проводили згідно режиму охолодження, при якому утворюються залишкові напруження величиною 2,4 пор/см.

Виявлено (рис. 10), що через присутність теплопровідних пластин процес охолодження скла контактним методом відбувається не одразу, а з певною затримкою. У традиційному методі гартування середні шари досягають температури  $T_g$ , коли температура поверхні становить  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , у контактному методі внаслідок більшого градієнта температур, температура поверхні є нижчою і становить  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Тому в'язкість поверхневих шарів набуває більших значень, що сприяє утворенню більших напружень стиску.

Окрім розроблення технології контактного гартування для серійного виробництва гартованого листового скла було проведено пошук способів додаткового підвищення міцності скла та експлуатаційної надійності. Дослідження цієї можливості проводилось в двох напрямках: вдосконалення температурного режиму гартування скла; покращення експлуатаційних властивостей гартованого скла шляхом хімічного оброблення поверхні.

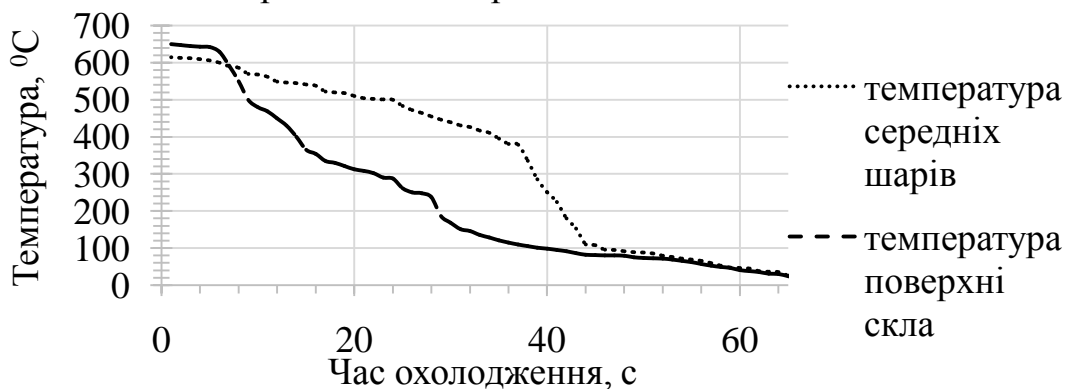


Рис. 10. Зміна температури скла під час охолодження за контактним методом гартування



Згідно результатів досліджень ТКЛР скла після різних умов додаткового термооброблення встановлено, що проведення ізотермічного витримування перед процесом гартування за температури  $T_g$  дає змогу збільшити величину залишкових напружень у склі.

За допомогою методу математичного планування було розраховано оптимальні параметри ступеневого нагрівання скла. Для скла складу №1 – нагрівання до  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , витримування 30 хв, подальше нагрівання до температури гартування. Для скла складу №2 – нагрівання до  $560\text{ }^\circ\text{C}$ , витримування 25 хв, подальше нагрівання до температури гартування.

З метою забезпечення більшої міцності та експлуатаційної надійності гартованого скла було проведено додаткове хімічне оброблення поверхні скла шляхом травлення та нанесення захисного покриття.

Згідно результатів пошарового дослідження листового скла (рис. 8), на поверхні скла існує шар товщиною 50 мкм, який характеризується найменшим значенням густини, що суттєво впливає на властивості скла. Стравлення цього шару дало змогу збільшити середнє значення границі міцності скла при згині на 10-20 МПа (табл. 9).

У даній роботі з метою захисту поверхні скла було використано силіцій-органічні покриття, що характеризуються хорошою адгезією до поверхні скла та високою термостійкістю. Для вибору марки та оптимальної товщини шару покриття було враховано такі властивості скла, як коефіцієнт світлопропускання та величина мікротвердості. Встановлено, що покриття на основі лаку марки КО-85 ФМ, вміст якого у розчині становить 10%, не змінює оптичні властивості скла та забезпечує максимальне значення мікротвердості.

Із метою дослідження ефективності запропонованих методів зміцнення скла було проведено визначення міцності на згин за методом трьохточкового згину.

Результати вимірювань показали (табл. 9), що міцність гартованого скла є значно більшою, ніж у вихідному. У даному випадку при однакових значеннях залишкових напружень, які становлять 2,5 пор/см, середнє значення міцності скла зростає в 2,5 рази для повітряного методу (від 60 до 155 МПа) і втричі для контактного (від 60 до 182 МПа).

Таблиця 9

**Середнє значення границі міцності при згині листового скла  
після різних методів оброблення**

Методи зміцнення	Середнє значення границі міцності на згин, МПа		
	вихідний	гартований повітрям	гартований контактним методом
Без оброблення	60±7	155±9	182±8
Нанесення покриття	80±8	165±9	190±5
Травлення поверхні	115±6	178±12	202±7
Травлення з подальшим нанесенням покриття	120±5	187±11	210±6

Травлення поверхні є більш ефективним, ніж нанесення тонкошарового покриття. Однак, як було вказано вище, стравлена поверхня дуже швидко пошкоджується і міцність виробів знову падає. Тому доцільно після травлення наносити покриття, щоб зберегти одержану міцність. Таким чином, в результаті травлення і нанесення покриття міцність вихідного скла зростає вдвічі, міцність скла, гартованого повітряним методом втричі, а гартованого контактним методом – у 3,5 рази.

Отже, поєднання додаткового термічного та хімічного оброблення гартованого скла дає можливість в значній мірі підвищити експлуатаційні властивості, що дає можливість суттєво розширити сферу використання гартованого скла.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено оптимальні технологічні параметри енергоощадного гартування скла контактним методом, що дає можливість отримати листове скло з максимальним значенням величини напружень стиску. Згідно розробленого режиму температура гартування становить  $680^{\circ}\text{C}$ , тривалість ізотермічного витримання – 4 хв, витрата води –  $0,45 \text{ л}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$ , час поливання – 45 с. Найбільш ефективними пластинами для контактного гартування є неметалеві пластини товщиною 4 мм із коефіцієнтом теплопровідності ( $\lambda$ )  $1,2 - 1,3 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$  та термостійкістю  $670 - 690^{\circ}\text{C}$ .
2. На підставі епюри розподілу напружень у склі, гартованому контактним методом, можна стверджувати, що утворюється стиснутий шар більшої товщини, ніж у склі, гартованому повітрям. Окрім того, зростання величини параметру  $\chi$  (відношення величини залишкових напружень стиску до розтягу) до  $2,7-2,9$  дає можливість здійснювати різання і свердління гартованого скла. Дослідження асиметрії розподілу напружень по поверхні гартованих зразків показали, що скло, гартоване контактним методом, має меншу схильність до самовільного руйнування порівняно зі склом, гартованим повітрям.
3. Встановлено, що для визначення мікротвердості, як характеристики поверхні гартованого скла, необхідно дотримуватись окремих умов, які дають змогу отримати найбільш відтворювані результати. Для цього необхідно обмежити пластифікуючу дію води на поверхні скла шляхом сушіння та забезпечити оптимальні умови мікро-пластичного режиму проникнення індентора (навантаження на індентор 100 г, тривалість витримання в навантаженому стані 15 с).
4. Виявлено, що поверхнева енергія гартованих зразків є більшою, ніж у вихідному склі, що свідчить про менший ступінь зв'язаності силосанових зв'язків. Це підтверджується зміщенням піку ІЧ-спектрів валентних коливань Si – O – Si від  $1065$  до  $1050 \text{ см}^{-1}$ .
5. Вперше на підставі пошарового дослідження густини було виявлено присутність у гартованому склі шару товщиною  $0,01 \text{ мм}$  із низькою густиною. Для зразків, гартованих повітрям зниження густини становить  $67 \text{ кг}/\text{м}^3$ , для зразків скла, гартованих контактним методом –  $42 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Це явище у найбільш повній мірі пояснює особливості зміни мікротвердості у гартованому склі.

6. Експериментально підтверджено, що гартування підвищує термостійкість скла на 75 % (від 70 до 125 °С) і збільшує гідрофобність на 20 % (від 35 до 42°). Хімічна стійкість в результаті гартування зменшується в середньому на 25%, але зразки, гартовані контактним методом є більш стійкі до дії кислоти, ніж зразки гартовані традиційно. Гартування контактним методом дає можливість підвищити міцність скла від 60 до 182 МПа, яка є на 15% більшою, ніж гартованого традиційно.

7. Виявлено, що характер зміни температури під час гартування скла контактним методом відрізняється від повітряного через різний спосіб охолодження. На момент проходження внутрішнім шаром температури  $T_g$  температура поверхні скла, гартованого контактним методом є на 50 °С нижчою, що сприяє утворенню більших напружень стиску.

8. Розроблено напівпромислову установку для контактного гартування скла, оснащену рухомими пристроями нагрівання і охолодження, що забезпечує здійснення процесу гартування без переміщення листів скла. Вказані конструктивні зміни дали можливість максимально заощадити енергоносії і зменшити виробничі площі.

9. Теоретично обґрунтовано необхідність проведення ступеневого нагрівання скла з метою збільшення величини залишкових напружень. Завдяки зміні величини ТКЛР скла в інтервалі склування під час проведення ізотермічного витримування величина залишкових напружень зростає від 2,6 до 2,8 пор/см.

10. Поєднання травлювання поверхневого шару гартованого скла та нанесення захисного покриття дає змогу ліквідувати дефектний шар та підвищити міцність скла від 60 до 187 МПа у випадку повітряного гартування та до 210 МПа у випадку контактного.

11. За результатами досліджень змонтовано та випробувано напівпромислову установку контактного гартування скла в умовах роботи ТОВ «Глас Трьош Львів». Одержане гартоване листове скло розміром 1000×1000 мм характеризується високою якістю і відповідає стандартам ДСТУ Б В.2.7-110-2001. Річний економічний ефект при використанні контактного методу в умовах роботи вказаного підприємства становить 840 000 грн.

### **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРАЦІЇ**

1. Жеплинський Т.Б. Дослідження термостійкості гартованого та негартованого листового скла / Т.Б. Жеплинський, О.К. Серкіз // Вісник НУЛП. – 2011. – №700. – С. 285-288. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень щодо впливу геометрії зразків на величину термостійкості.*

2. Жеплинський Т.Б. Пошарове дослідження мікротвердості гартованого і негартованого скла шляхом травлення у суміші фторидної та сульфатної кислот / Т.Б. Жеплинський, О.К. Серкіз // Вісник НУЛП. – 2012. – №726. – С. 285-288. *Особистий внесок: проведення дослідження мікротвердості гартованого скла в залежності від товщини травленого шару.*

3. Жеплинський Т.Б. Мікротвердість поверхневих шарів гартованого скла / Т.Б. Жеплинський, О.К. Серкіз // Вісник НУЛП. – 2013. – № 761. – С. 335-338. *Особистий внесок: виконання експериментальної частини та аналіз зміни мікротвердості гартованого скла при збільшенні навантаження на індентор.*

4. Zheplynskyu T.B. Surface properties of float glass after various types of heat treatment / T.B. Zheplynskyu, O.K. Serkiz // Chemistry, Physics and Technology of Surface. – 2014. – Vol.5. – N. 4. – P. 480-482. *Особистий внесок: проведення досліджень, на основі яких описано вплив додаткового термічного оброблення на значення густини і крайового кута змочування гартованого скла.*
5. Жеплинський Т.Б. Залежність величини мікротвердості 6 мм листового флоат-скла від умов її визначення / Т.Б. Жеплинський, О.К. Серкіз // Вісник НУЛП. – 2014. – №787. – С. 127-130. *Особистий внесок: проведення дослідів з метою відпрацювання методики визначення мікротвердості.*
6. Zheplynskyu T. Contact method of glass toughening / T. Zheplynskyu, O. Serkiz // Glass International. – 2013. – Vol. 36. – N.6. – P. 42-44 (**стаття в іноземному періодичному виданні**). *Особистий внесок: проведення досліджень та аналізу впливу різних режимів гартування на величину залишкових напружень.*
7. Жеплинський Т.Б. Дослідження мікротвердості 6 мм листового скла / Т.Б. Жеплинський, З.І. Боровець, О.К. Серкіз // Українська науково-технічна конференція «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів»: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 42-43. *Особистий внесок: проведення досліджень та виявлення чинників, які впливають на відтворюваність результатів.*
8. Жеплинський Т.Б. Дослідження крайового кута змочування гартованого листового скла / Т.Б. Жеплинський, О.К. Серкіз // II Міжнарод. конф. студентів, аспірантів и молодих учених «Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»: матеріали конференції. – Харків, 2011. – С. 66-67. *Особистий внесок: планування і проведення експериментальної частини.*
9. Жеплинський Т.Б. Пошарове дослідження мікротвердості гартованого листового скла / Т.Б. Жеплинський, О.К. Серкіз // 70 студентська науково-технічна конференція»: тези доповідей. – Львів, 2012. – С. 293-294. *Особистий внесок: проведення досліджень та їх оброблення.*
10. Жеплинський Т.Б. Новий енергоощадний метод одержання гартованого скла / Т.Б. Жеплинський, О.К. Серкіз // XI Міжнародна науково-технічної конференції «АВІА-2013»: тези доповідей. – Київ, 2013. – С. 28.54-28.57. *Особистий внесок: проведення дослідження експлуатаційної надійності скла та аналізу результатів.*
11. Zheplynskyu T.B. Influence of Thermal Treatment on the Surface Properties of Float Glass / T.B. Zheplynskyu, O.K. Serkiz // 34th International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques: тези доповідей. – Київ, 2014. – P. 52. *Особистий внесок: планування та проведення експериментальної частини, представлено залежність густини від умов термічного оброблення.*
12. Zheplynskyu T. Features of Stressed State and Properties of Glass Tempered by Contact Method / T. Zheplynskyu, O.Serkiz // 3<sup>rd</sup> International Conference of Young Scientists CCT-2013: матеріали конференції. – Львів, 2013. – P. 190-191. *Особистий внесок: оброблення результатів експериментальних досліджень епюри розподілу залишкових напружень у склі при гартуванні через шар теплопровідного матеріалу.*
13. Жеплинський Т.Б. Контактний метод одержання гартованого скла / Т.Б. Жеплинський, О.К. Серкіз // Міжнародна науково-технічна конференція «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів»: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2013. – С. 74-75. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень впливу температури гартування скла на величину залишкових напружень.*

14. Serkiz O. Regimes of Contact Method of Glass Tempering // 11<sup>th</sup> Students' Science Conference: – матеріали конференції. – Вроцлав, 2013. – P.127-130. *Особистий внесок: проведення та аналіз досліджень, підготовлення матеріалів до публікації.*
15. Пат. 96886 Україна, МПК 2011.01. Установа для гартування скла / Жеплинський Т.Б., Боровець З.І., Шеремета Р.М., Серкіз О.К.; заявник і власник Національний університет “Львівська політехніка”. – Заявл. 2010 14684; опубл. 12.12.2011, Бюл. №23. – 4 с. *Особистий внесок: проведення патентного пошуку, експериментальне підтвердження ідеї винаходу, підготовлення матеріалів до подачі заявки на патент.*
16. Пат. 57362 Україна, МПК 2011.01. Установа для гартування скла / Жеплинський Т.Б., Серкіз О.К.; заявник і власник Національний університет “Львівська політехніка”. – Заявл. 2010 09112; опубл. 25.02.2011, Бюл. №4. – 4 с. *Особистий внесок: проведення гартування скла із використанням ребер жорсткості, підготовлення матеріалів до подачі заявки на патент.*
17. Пат. 73585 Україна, МПК 2012.01. Установа для гартування скла / Жеплинський Т.Б., Серкіз О.К.; заявник і власник Національний університет “Львівська політехніка”. – Заявл. 2012 04402; опубл. 25.09.2012, Бюл. №18. – 4 с. *Особистий внесок: проведення патентного пошуку, монтаж установки з рухомими пристроями нагрівання і охолодження скла для зменшення енергозатрат, підготовлення матеріалів до подачі заявки на патент.*
18. Пат. 85788 Україна, МПК 2013.01. Установа для гартування скла / Жеплинський Т.Б., Боровець З.І., Серкіз О.К.; заявник і власник Національний університет “Львівська політехніка”. – Заявл. 2013 08468; опубл. 25.11.2013, Бюл. №22. – 4 с. *Особистий внесок: проведення патентного пошуку, підбір матеріалу теплопровідних пластин, підготовлення заявки на патент.*
19. Пат. 85390 Україна, МПК 2013.01. Установа для гартування скла / Жеплинський Т.Б., Боровець З.І., Серкіз О.К.; заявник і власник Національний університет “Львівська політехніка”. – Заявл. 2013 07198; опубл. 25.11.2013, Бюл. №22. – 4 с. *Особистий внесок: проведення патентного пошуку, участь в обговоренні ідеї патенту, підготовлення матеріалів до подачі заявки на патент.*

## АНОТАЦІЯ

**Серкіз О.К. Технологічні основи зміцнення листового скла контактним гартуванням. – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний університет “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України, Львів, 2015.

Дисертація присвячена розробленню технології контактного гартування скла для забезпечення його високої міцності і надійності в процесі експлуатації при мінімізації витрат на електроенергію. Сучасні технології зміцнення скла методом термічного гартування характеризуються значною енергоємністю, оскільки для ефективного охолодження необхідно використовувати високопотужні вентилятори. У даній роботі пропонується новий спосіб гартування скла, в якому заміна охолоджувального агенту із повітряного на водяний дасть змогу у значній мірі знизити енерговитрати.

На основі аналізу процесів формування залишкових напружень у склі розроблено оптимальні режими охолодження системи «теплопровідні пластини - скло» та описано вплив параметрів гартування на вигляд епюри розподілу напружень у склі. Встановлено взаємозв'язок між фізико-хімічними властивостями гартованого скла та структурними особливостями поверхневого шару. На основі результатів пошарового дослідження зони

стиску вказано основні причини зменшення мікротвердості та хімічної стійкості гартованого скла. Розроблено напівпромислову установку гартування скла контактним методом. Завдяки контролю температури поверхні та центральних шарів скла показано особливості процесу охолодження через шар теплопровідного матеріалу порівняно із традиційним. Встановлено, що ступеневе нагрівання до температури гартування дає можливість підвищити величину залишкових напружень стиску на поверхні скла. У роботі також наведено економічну ефективність запропонованої технології гартування скла контактним методом.

**Ключові слова:** гартування, флоат-скло, напруження, мікротвердість, густина.

## АННОТАЦИЯ

**Серкиз О.К. Технологические основы упрочения листового стекла контактным закаливанием. - На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 - технология тугоплавких неметаллических материалов. - Национальный университет "Львовская политехника" Министерства образования и науки Украины, Львов, 2015.

Диссертация посвящена разработке технологии контактной закалки стекла для обеспечения его высокой прочности и надежности в процессе эксплуатации при минимизации затрат на электроэнергию. Современные технологии упрочения стекла методом термического закалывания характеризуются значительной энергоемкостью, поскольку для эффективного охлаждения необходимо использовать высокомошнные вентиляторы. В данной работе предлагается новый способ закалки стекла, в котором замена охлаждающего агента с воздушного на водяной позволит в значительной степени снизить энергозатраты.

На основе анализа процессов формирования остаточных напряжений в стекле разработаны оптимальные режимы охлаждения системы «теплопроводные пластины - стекло» и описано влияние параметров закалывания на вид эпюры распределения напряжений в стекле. Установлена взаимосвязь между физико-химическими свойствами закаленного стекла и структурными особенностями поверхностного слоя. На основе результатов послойного исследования зоны сжатия указаны основные причины уменьшения микротвердости и химической устойчивости закаленного стекла. Разработана полупромышленная установка закалки стекла контактним методом. Благодаря контролю температуры поверхности и центральных слоев стекла показаны особенности процесса охлаждения через слой теплопроводного материала по сравнению с традиционным. Установлено, что ступенчатый нагрев до температуры закалки позволяет повысить величину остаточных напряжений сжатия на поверхности стекла. В работе также приведена экономическая эффективность предлагаемой технологии закалки стекла контактним методом.

**Ключевые слова:** закалка, флоат-стекло, напряжение, микротвердость, плотность.

## SUMMARY

**Serkiz O. Fundamentals of Glass Strengthening by Contact Method. - The manuscript.**

The thesis for the degree of PhD in Technical Sciences in specialty 05.17.11 - Technology of refractory nonmetallic materials. - National University "Lviv Polytechnic" Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2015.

The thesis is dedicated to the development of technology of glass contact tempering for providing its high durability and reliability during operation with minimized energy costs.

Modern technologies of glass strengthening by thermal tempering are characterized by significant energy consumption, because for the efficient cooling it is necessary to use high-power fans. It is proposed a new way of glass tempering in which the replacement of air cooling agent to water one reduces the energy consumption.

The optimum cooling regimes of the system "heat conducting plates - glass" are developed based on the analysis of the formation of residual stresses. During tempering between the plates based on Si the consumption of water is  $0.45 \text{ l}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ , cooling time is 45 s; for plates based on Si-Al: consumption of water is  $0.60 \text{ l}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ , cooling time is 35 s.

This method of cooling leads to an increase in the thickness of compressed layer and the parameter  $\chi$  (ratio of compressive stresses to tensile ones). For air tempering at compression stress value of 110 MPa  $\chi$  is 2.1, while for contact one this parameter can reach 2.9. Moreover, in the traditional method of tempering the tensile stress value in the middle layer exceeds the ultimate tensile strength and glass is not subject to machining. In the glass, tempered by contact method, tensile stresses are within 38-44 MPa, which makes it possible to carry out drilling and cutting glass after tempering.

The interrelation between the physical and chemical properties of tempered glass and structural features of the surface layer is established. The determination of microhardness as the tempered glass surface characteristics should be organised in certain conditions that make it possible to get the most reproducible results. It is necessary to limit the plasticizing effect of water on the glass surface by drying and provide optimum conditions for micro-plastic penetration regime of the indenter (indenter load is 100 g, the time of holding is 15 s).

On the basis of layer density research the presence of tempered glass layer thickness of 0.01 mm with lower density was found. For samples tempered by air its density is  $67 \text{ kg}/\text{m}^3$ , for samples tempered by contact method -  $42 \text{ kg}/\text{m}^3$ . This phenomenon explains features of microhardness changes in tempered glass. The surface energy of tempered samples is greater than initial ones, indicating a lower connection degree of siloxane bonds. This shift is confirmed by IR spectra peak stretching of Si - O - Si vibration from 1065 to  $1050 \text{ cm}^{-1}$ .

The heat resistance of glass after tempering increases by 75% (from 70 to  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and hydrophobicity increases by 20% (from 35 to  $42^\circ$ ). Chemical resistance decreases as a result of tempering an average of 25%, but samples tempered by contact method is more resistant against acid than samples tempered traditionally. Contact tempering makes it possible to increase the strength of glass from 60 to 182 MPa, which is 15% greater than tempered traditionally.

Semi industrial machine of glass tempering by contact method was developed. Due to the temperature control of surface and central layers of glass it is shown the features of cooling process through a layer of heat-conductive material compared to traditional one. It is shown the change in temperature during glass tempering by contact method comparing with traditional one. At the time of reaching of the inner layer surface  $T_g$ , the temperature of glass, tempered by contact method is  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  lower, contributing to the formation of more intense contraction.

The combination of surface layer etching of tempered glass and protective coating application allows to eliminate the defective layer and increase the strength of glass from 60 to 187 MPa in the case of air tempering and to 210 MPa in the case of contact one.

It is established that the step heating of glass to the tempering temperature makes it possible to increase the value of residual compressive stresses on the surface. Due to the change in value of glass thermal coefficient of linear expansion during isothermal holding the value of residual stress increases from 2.6 to 2.8 order/cm. The paper also shows the cost-effectiveness of the proposed technology of contact tempering.

**Key words:** tempering, float glass, residual stresses, microhardness, density.