

BÀI GIẢNG
VỀ
CÔNG NGHỆ THỦY TINH



Ý nghĩa và vai trò của sản phẩm thủy tinh

Ngày nay thủy tinh là một trong những vật liệu quan trọng nhất. Vậy mà cách đây trên 150 năm nó được sản xuất chỉ dưới dạng những vật dụng thông thường (tuy nó được con người biết đến khoảng 5-6 nghìn năm về trước, mà cũng có thể lâu hơn). Trong các ngành kỹ thuật thủy tinh được sử dụng rất ít, không đáng kể. Trong lĩnh vực quang học chỉ là mờ đầu.

Cùng với sự phát triển của thiên văn học, sinh vật học, động vật học, thực vật học, y học ... Công nghệ thủy tinh phát triển đảm bảo cung cấp các chi tiết quang học phức tạp, các thiết bị chứa đựng rỗng, thực tế và vệ sinh.

Việc phát minh ra bóng đèn đã bắt đầu sự phát triển mạnh mẽ của ngành kỹ thuật điện chân không, ngành mà nếu thiếu thủy tinh không hiểu sẽ như thế nào. Ngoài bóng đèn còn các loại đèn ống, bình cho ngành điện tử, màn hình tivi, máy vi tính...

Thủy tinh được sử dụng rộng khắp trong sản xuất kính lọc, kính hấp thụ hoặc cho qua các bức xạ cứng, đèn tín hiệu, thiết bị quang học...

Sự phát triển kỹ thuật rơngơn, vật lý hạt nhân đòi hỏi phải có loại thủy tinh hoặc cho qua hoặc hấp thụ tia rơngơn, tia neutron...

Vào nửa đầu thế kỷ 20 công nghiệp quang học mở đầu đòi hỏi cung cấp các loại thủy tinh làm các chi tiết khác nhau cho công nghiệp và nghiên cứu khoa học (quang phổ kế, kính thiên văn...). Loại thủy tinh này yêu cầu độ đồng nhất hoàn hảo, chiết suất chính xác, bề mặt chất lượng cao. Với những yêu cầu như vậy cần thiết phải giải quyết không chỉ về thành phần thủy tinh mà kèm theo quá trình nấu, tạo hình, hấp ủ, phân loại.

Những năm sau này phát triển loại thủy tinh đặc biệt có độ bền axit, độ bền kiềm cao phục vụ cho các ngành công nghiệp hóa. Từ thủy tinh này được sản xuất không chỉ các thiết bị khác nhau cho các phòng thí nghiệm mà còn sử dụng trong sản xuất thiết bị chưng cất, trích ly, xyclon thủy lực ... và nhiều loại khác nữa.

Trong nhiều trường hợp thủy tinh thay thế cho kim loại màu, cho nên nó có nghĩa kinh tế to lớn trong kỹ thuật dụng cụ

Thủy tinh còn có ý nghĩa hơn trong ngành xây dựng: Những tấm panen có tất cả các tính chất phù hợp: Khối lượng thể tích nhỏ, độ bền cao, cách nhiệt cách âm tốt. Những tính chất tốt đẹp này còn thể hiện rõ nét hơn ở thủy tinh bọt. Các tấm panen từ thủy tinh màu đã mở ra khả năng mới trong ngành kiến trúc, giải quyết hình thức bên ngoài của các công trình.

Sợi thủy tinh cùng với tính cách nhiệt, cách âm, cách điện chiếm vị trí đáng kể trong công nghiệp. Sợi thủy tinh kết hợp với chất dẻo hữu cơ tạo ra một loại sản phẩm mới – Thủy tinh thép – Thủy tinh thép bền như thép nhưng nhẹ hơn 4 lần. Thủy tinh thép thay thế gỗ, kim loại đen, kim loại màu. Sợi thủy tinh sử dụng làm cáp sợi quang, trong ngành dệt với nhiều mặt hàng khác nhau.

Một nhược điểm của thủy tinh đó là tính giòn. Bằng các biện pháp nhiệt, hóa, người ta làm bền thủy tinh và tăng độ bền uốn đến giá trị 100-200kG/mm². Đó là các loại thủy tinh an toàn dùng trong xe ô tô, máy bay an toàn ...

Giải quyết độ bền bằng con đường kết tinh được sản phẩm thủy tinh kết tinh hay còn gọi là “vật liệu đa tinh thể có nguồn gốc từ thủy tinh” (vật liệu này ở Nga gọi là Sitan, ở Mỹ là pyroceram, ở Nhật là neoceram ...) có độ bền lớn hơn thủy tinh thông thường 4-10 lần, chịu sự thay đổi nhiệt độ đột ngột đến 1000°C.

Nghiên cứu cấu trúc của thủy tinh giúp việc phát triển loại thủy tinh đặc biệt: Kính laze, kính lọc quang học, kính có khả năng hấp thụ nhỏ trong ngành điều khiển từ xa ... Giúp cho sự phát triển các ngành khoa học kỹ thuật.

Trong ngành điện kỹ thuật các loại thủy tinh cách ly mà các tính chất của nó còn hơn cả loại sứ cách ly tốt nhất. Hay các loại thủy tinh bán dẫn trên cơ sở dùng V_2O_5 , S, Se, U, Sb ... trong thành phần đã mở rộng nghĩa thủy tinh ban đầu – Thủy tinh là sản phẩm vô cơ chứ không chỉ bó hẹp là sản phẩm silicat.

Chương 1: Trạng thái thủy tinh của vật chất và cấu trúc của thủy tinh silicat.

1.1 Khái niệm chung về trạng thái thủy tinh.

Vật chất tồn tại trong tự nhiên dưới 3 hình thức tập hợp: Khí, lỏng và rắn. Trạng thái khí có 2 dạng tồn tại khác nhau: Khí thường và khí ion hóa (plasma). Trạng thái lỏng cũng có 2 dạng: Lỏng thường và lỏng kết tinh. Trạng thái rắn cũng có 2 dạng tồn tại: Tinh thể và vô định hình.

Vật thể rắn vô định hình thường gặp ở dạng bột, màng, gel, nhựa và thủy tinh. Các vật thể thủy tinh thường được xem như có vị trí trung gian giữa vật thể kết tinh và vật thể lỏng: Chúng có những tính chất cơ học tương tự như vật rắn kết tinh. Còn sự bất đối xứng trong cấu trúc gây ra sự đẳng hướng lại làm cho nó giống vật thể lỏng.

Mọi vật thể tồn tại ở trạng thái thủy tinh đều có một số đặc điểm hóa lý chung:

- 1/ Có tính đẳng hướng, tức là tính chất của nó xét theo mọi hướng đều như nhau.
- 2/ Có thể nóng chảy và đóng rắn thuận nghịch. Nghĩa là có thể nấu chảy nhiều lần sau đó làm lạnh theo cùng một chế độ lại thu được chất ban đầu (nếu không xảy ra kết tinh hoặc phân lớp tế vi).
- 3/ Vật thể ở trạng thái thủy tinh có năng lượng dư trữ cao hơn trạng thái tinh thể.
- 4/ Khi bị đốt nóng, nó không có điểm nóng chảy như vật thể kết tinh mà mềm dần, chuyển từ trạng thái giòn sang dẻo có độ nhớt cao và cuối cùng chuyển sang trạng thái lỏng giọt. Sự biến thiên liên tục của độ nhớt có thể cho ta thấy quá trình đóng rắn không có sự tạo thành pha mới. Ngoài độ nhớt ra còn nhiều tính chất khác cũng thay đổi liên tục như thế.

Với các đặc điểm như vậy phản ảnh tính phức tạp của trạng thái thủy tinh, do đó khó có thể nêu ra một định nghĩa về thủy tinh thật đầy đủ và được tất cả mọi người công nhận.

1779 Johann Georg Krunitz đã gọi thủy tinh là những loại vật thể trong sáng lấp lánh và đặc biệt là vật thể do cát với kiềm nóng chảy tạo thành .

1933 Gustav Tammann gọi thủy tinh là vật thể rắn không kết tinh.

1938 Hội đồng khoa học Nga đã coi thủy tinh là chất rắn vô định hình được làm quá lạnh từ trạng thái nóng chảy và có tính thuận nghịch khi chuyển từ lỏng sang rắn.

Cũng thời gian này ở Mỹ coi thủy tinh là sản phẩm vô cơ nóng chảy được làm quá lạnh độ nhớt lớn dần và đóng rắn.

1956 R. Haase đã coi thủy tinh là chất lỏng quá lạnh.

Các định nghĩa nêu trên phần lớn chỉ nói lên điều kiện xuất hiện trạng thái thủy tinh, đó là sự làm quá lạnh chất nóng chảy. Tuy nhiên người ta còn thu được thủy tinh bằng con đường khác. Ví dụ : Ngưng tụ hơi khi sản xuất những lớp thủy tinh mỏng. Mặt khác nhiều chất hữu cơ cũng nằm trong trạng thái thủy tinh.

Ở ta lâu nay tạm chấp nhận một định nghĩa thủy tinh như sau: “Thủy tinh là sản phẩm vô cơ nóng chảy được làm quá lạnh đến trạng thái rắn không kết tinh”

1.2 Độ nhớt và quá trình tạo thủy tinh

Để chuyển một vật thể từ dạng kết tinh sang dạng thủy tinh thông thường phải tiến hành qua giai đoạn nóng chảy và sau đó làm quá lạnh. Nhưng có nhiều bằng chứng thực tế cho thấy rằng

không phải mọi chất lỏng khi làm quá lạnh đều tạo thủy tinh. Ví dụ: Nước khi làm quá lạnh sẽ tạo nước đá.

Những chất lỏng khi làm quá lạnh có khả năng tạo thủy tinh phải có độ nhớt tăng nhanh và liên tục theo chiều giảm nhiệt độ từ vài trăm poise đến 10^{14} poise. So sánh độ nhớt ở điểm nóng chảy của một số chất sau :

Bảng 1.1: Độ nhớt của một số chất ở nhiệt độ nóng chảy

Chất	$T^0_{\text{nóng chảy}} [^{\circ}\text{C}]$	η [p]	Chất	$T^0_{\text{nóng chảy}} [^{\circ}\text{C}]$	η [p]
Na	98	0,01	SiO ₂	1710	10^7
Fe	1535	0,07	GeO ₂	1115	10^7
H ₂ O	0	0,02	B ₂ O ₃	450	10^5
Al ₂ O ₃	2050	0,6	As ₂ O ₃	309	10^6
LiCl	613	0,02	BeF ₂	540	10^6

Ta thấy độ nhớt của nhóm bên phải cao hơn nhóm bên trái từ 10^6 đến 10^9 lần. Sự khác nhau đó quyết định tính chất chúng khi làm quá lạnh. Nhóm bên trái không có khả năng tạo thủy tinh, nhóm bên phải gồm các chất có khả năng tạo thủy tinh tốt.

Vì vậy, có được độ nhớt cao trong khoảng nhiệt độ nóng chảy là nguyên nhân cơ bản nhưng không phải là duy nhất quyết định khuynh hướng đóng rắn thành thủy tinh của hỗn hợp nóng chảy .

Để giải thích tại sao các chất có khả năng tạo thủy tinh có độ nhớt cao ta phải xét đến tác dụng của lực tương tác giữa các nguyên tử, ion, phân tử. Lực tương tác đó được phản ánh qua năng lượng kích thích sự chảy nhớt. Đại lượng này được xác định bằng công cần thiết để di chuyển một nguyên tử, ion, phân tử từ vị trí này sang vị trí khác. Độ nhớt có giá trị tỉ lệ nghịch với số nguyên tử, ion, phân tử có đủ năng lượng thực hiện công đó. Vì thế lực tương tác giữa các nguyên tử, ion, phân tử càng yếu độ nhớt càng nhỏ. Ví dụ : Ở nhiệt độ nóng chảy $U_{\eta}(\text{SiO}_2) = 151 \text{kcal /mol}$; $U_{\eta}(\text{B}_2\text{O}_3) = 40 \text{kcal /mol}$; $U_{\eta}(\text{Fe}) = 6 \text{kcal /mol}$.

Căn cứ vào lực tương tác F của các ion có thể chia các cation thành 3 nhóm:

Bảng 1. 2: Lực tương tác của các ion nằm trong thành phần thủy tinh

Ion	Bán kính [Å ⁰]	$F = \frac{Z}{R^2}$	Số phối trí	Vai trò trong cấu trúc
B ³⁺	0,20	75	3;4	Ion Tạo Thủy Tinh
P ⁵⁺	0,35	41	4	
Si ⁴⁺	0,39	26	4	
As ³⁺	0,47	22,6	3	
Ge ⁴⁺	0,44	21	4	Ion Trung Gian
Be ²⁺	0,34	17	4	
Al ³⁺	0,57	9,2	4;6	
Ti ⁴⁺	0,64	8,7	4;6	
Zr ⁴⁺	0,87	5,28	6;8	Ion Biến Hình
Mg ²⁺	0,78	3,28	6	
Li ⁺	0,68	2,16	6	
Ca ²⁺	1,06	1,77	8	
Na ⁺	0,98	1,04	6	
Ba ²⁺	1,43	0,978	8	
K ⁺	1,33	0,565	8	

(Ở đây Z là hóa trị của ion, R là bán kính ion)

Các ion có khả năng tạo thủy tinh có khả năng tạo ra các đa diện hợp thành mạng lưới không gian ba chiều liên tục. Các ion biến hình không tạo thủy tinh, khi đưa vào hệ thống các ion tạo thủy tinh nó làm yếu các liên kết của mạng lưới làm độ nhớt giảm và dễ nấu. Các ion trung gian không tạo thủy tinh ở trạng thái đơn độc nhưng có thể tham gia quá trình tạo thủy tinh khi có mặt các ion tạo thủy tinh, cung cấp cho thủy tinh một số tính chất kỹ thuật khác.

1.3 Một số đặc tính cấu trúc của các hợp chất tinh thể có khả năng chuyển thành trạng thái thủy tinh

Xét khả năng tạo thủy tinh chúng ta có 2 loại hợp chất cũng như đơn chất: Một loại sau khi làm nóng chảy có khả năng quá lạnh để tạo thủy tinh. Loại thứ hai chỉ có thể tạo thành vật rắn kết tinh. Về mặt cấu trúc những hợp chất có thể tạo thủy tinh có những đặc điểm riêng của nó:

Với ôxyt phức tạp kiểu $A_mB_nO_x$ trong đó O là ôxy tích điện âm; B là các cation có điện tích lớn, bán kính nhỏ như Si^{4+} , B^{3+} , ...; A là các cation kim loại có hóa trị thấp như Me^{2+} , Me^+ . Số phối trí với ôxy của B nhỏ hơn của A . Căn cứ vào điện tích Z_B của ion trung tâm B và số phối trí K_B với ôxy của nó người ta chia các ôxyt này thành 3 loại:

- Loại anizô có $Z_B/K_B > 1$
- Loại izô có $Z_B/K_B < 1$
- Loại mêzô có $Z_B/K_B = 1$

(Tỷ số Z_B/K_B là một thông số phản ánh độ bền của liên kết tĩnh điện B-O)

Trong 3 loại ôxyt trên, loại anizô và izô không có khả năng tạo thủy tinh. Loại thứ 3 ngược lại rất dễ chuyển thành trạng thái thủy tinh. Loại này gồm các silicat, Germanat và borat.

Một số tác giả khác đã đưa ra một số tiêu chuẩn khác để đánh giá khả năng tạo thủy tinh của một chất. Ví dụ: Goldschmidt xét khả năng tạo thủy tinh của A_mO_n dựa theo tỉ lệ $\frac{R_A}{R_O}$. Theo ông các

ôxyt có khả năng tạo thủy tinh có tỉ lệ đó nằm trong khoảng 0,2-0,4. Sim thì cho rằng các ôxyt có khả năng tạo thủy tinh có năng lượng liên kết A-O trong khoảng 80-120kcal/mol. Còn nhiều tiêu chuẩn khác nữa. Mỗi một tiêu chuẩn đều có những mặt tích cực khi đánh giá khả năng tạo thủy tinh nhưng đồng thời cũng còn nhiều hạn chế khi gặp những trường hợp ngoại lệ.

1.4 Cấu trúc của thủy tinh silicat

Từ chỗ cho rằng thủy tinh là một hệ lỏng phức tạp ở trạng thái quá lạnh, việc nghiên cứu cấu trúc của thủy tinh luôn được gắn liền với những thuyết hiện đại về cấu trúc của chất lỏng. Theo những phát hiện mới trạng thái lỏng được xem là có cấu trúc gần trạng thái rắn hơn trạng thái khí. Ví dụ như sự biến đổi từ rắn sang lỏng rất nhỏ so với từ lỏng sang khí. Tỷ nhiệt nguyên tử của chất lỏng ở nhiệt độ nóng chảy xấp xỉ tỉ nhiệt nguyên tử của chất rắn ... Đặc biệt là những nghiên cứu về cấu trúc bằng phương pháp rơnghen đã cho thấy rõ ràng hơn sự giống nhau giữa trạng thái cấu trúc của vật thể lỏng và vật thể rắn. Trên cơ sở đó người ta đi đến các giả thuyết về cấu trúc của trạng thái lỏng: Hoặc xem chất lỏng như tổ hợp của một số lớn các tinh thể rất bé bị biến dạng (cấu trúc vi tinh), Hoặc xem chất lỏng có cấu trúc mạng lưới liên tục không hoàn chỉnh ...

Với trạng thái thủy tinh ta cũng xét đến một số giả thuyết tương tự như vậy cho loại thủy tinh điển hình nhất- thủy tinh silicat.

1.4.1 Giả thuyết cấu trúc vi tinh

Năm 1921 Lêbêdep đã nêu lên giả thuyết cho rằng “ thủy tinh silicat là tập hợp của các tinh thể có độ phân tán cao – các vi tinh thể. Trong đó chủ yếu là các vi tinh thể thạch anh”.

Thuyết này dựa trên kết quả nghiên cứu chiết suất của thủy tinh silicat có những biến đổi bất thường ở nhiệt độ 520- 600⁰C. Sự biến đổi bất thường ấy xảy ra ở vùng gần nhiệt độ biến đổi thù

hình của thạch anh (575°C) và Lêbêdep cho rằng có liên quan đến sự biến đổi cấu trúc trong thủy tinh mà ở đây chính là sự biến đổi giữa 2 dạng thù hình α và β thạch anh. Điều đó có nghĩa là trong thủy tinh silicat có các vi tinh thể thạch anh tồn tại.

Luận điểm này được tiếp tục nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ rơnghen :

Thủy tinh được làm lạnh một cách bình thường luôn cho những giải nhiễu xạ rộng và không đổi. Sự phân bố các giải nhiễu xạ này lại tương ứng với sự phân bố các vị trí cực đại nhiễu xạ trên biểu đồ nhiễu xạ rơnghen của chất đó khi ở trạng thái kết tinh. Ví dụ: Thủy tinh thạch anh có các giải nhiễu xạ trùng với các pic cực đại nhiễu xạ của cristobalit khi cùng tiến hành khảo sát chúng bằng phương pháp nhiễu xạ rơnghen. Như vậy có thể đi đến giả thuyết cho rằng thủy tinh thạch anh bao gồm các vi tinh thể cristobalit.

Valencop và Porai-Kosic đã nghiên cứu thủy tinh silicat natri 2 cấu tử có thành phần biến đổi $[\text{mNa}_2\text{O} \text{ n SiO}_2]$. Trên biểu đồ nhiễu xạ rơnghen luôn có 2 cực đại chính ứng với tinh thể silicat natri ($\text{Na}_2\text{O.SiO}_2$) và cristobalit (SiO_2). Nếu tăng hàm lượng SiO_2 thì cực đại ứng với SiO_2 tăng lên rõ rệt và cực đại silicat natri giảm xuống. Kết hợp giữa tính toán và thực nghiệm Valencop và Porai-Kosic cho rằng trong thủy tinh silicat có chứa hỗn hợp các vi tinh thể cristobalit, métasilicat natri và thủy tinh vô định hình (điều này hơi khác với Lêbêdep). Ngoài ra nếu chế độ gia công nhiệt mẫu thủy tinh khác nhau thì các cực đại trên các dải nhiễu xạ rơnghen sẽ khác nhau. Cùng với sự tăng nhiệt độ và tăng thời gian đốt nóng mẫu thủy tinh thì trên đường cong nhiễu xạ sẽ xuất hiện thêm các cực đại mới, các cực đại đã có thì càng rõ nét. Mặt khác, các cực đại trên giản đồ nhiễu xạ rơnghen của thủy tinh và của các tinh thể tương ứng tuy trùng nhau nhưng không hoàn toàn giống nhau. Chúng tỏ có sự biến dạng mạng lưới của các vi tinh thể. Theo các nhà nghiên cứu thông số mạng lưới của các vi tinh thể cristobalit trong thủy tinh lớn hơn thông số mạng lưới của các vi tinh thể cristobalit thường khoảng 6,6%. Như vậy, trong thủy tinh chỉ có những vị trí trung tâm của các vi tinh thể là có cấu tạo gần giống mạng lưới tinh thể thông thường, còn xa vị trí trung tâm sự sai lệch về mạng lưới càng tăng lên .

Florinsky dùng quang phổ hồng ngoại để nghiên cứu cấu trúc thủy tinh , ông thấy các dải phân xạ và hấp thụ của thủy tinh và của các tinh thể có thể tách ra đầu tiên khi kết tinh thủy tinh hoàn toàn trùng nhau. Điều đó có nghĩa là trong thủy tinh có sự không đồng nhất cục bộ. Tại các vị trí không đồng nhất này các nguyên tử được sắp xếp giống như trong tinh thể tương ứng.

Avgustinic cho rằng trong thủy tinh tồn tại các nhóm tiền kết tinh có đặc trưng liên kết giống như trong tinh thể tương ứng, nhưng các nhóm này chưa có dấu hiệu của một pha độc lập, tức là chưa có bề mặt phân chia pha, chưa có các thông số mạng lưới tinh thể.

Thực ra vấn đề tồn tại các vi tinh thể đã được bàn cãi từ lâu . Đã có nhiều công trình nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ rơnghen và quang phổ đã được đưa ra nhưng vẫn chưa có bằng chứng nào thật hoàn chỉnh và không có khuyết điểm. Ngay chính Lêbêdep cũng hiểu rằng việc sử dụng các phương pháp nghiên cứu trên cơ sở nhiễu xạ rơnghen, nhiễu xạ electron hay neutron cũng không đưa đến kết quả chính xác vì kích thước của các miền có trật tự ổn định quá nhỏ và sự sai lệch mạng lưới lại quá lớn .Các biểu đồ quang phổ thì có biểu hiện khả quan hơn về sự giống nhau giữa các đường cong của thủy tinh và của tinh thể tương ứng nhưng vẫn theo Lêbêdep “ các cực đại nhận được rất thoải và ít rõ ràng nên khi giải thích cũng còn khá tùy tiện “.

Hiện nay các tác giả của lí thuyết cấu trúc vi tinh cũng không cho rằng vi tinh thể là các tinh thể nhỏ mịn. Với khái niệm vi tinh thể phải hiểu là các tổ hợp cấu trúc biến dạng mang các đặc điểm của các mạng tinh thể tương ứng hoặc một cách đơn giản có thể hiểu là các miền tế vi có sự phân bố các nguyên tử tương đối trật tự. Nhưng định nghĩa như vậy thì hoàn toàn chưa thỏa mãn. Nếu các vi tinh thể bị biến dạng đến mức không có các tính chất của các hạt tinh thể, không có bề mặt phân chia pha, không là pha thứ hai thì rõ ràng là các thuật ngữ và nghĩa cụ thể của lý thuyết vi tinh nói chung

không còn nữa. Nếu hiểu vi tinh thể là các nhóm tiền kết tinh của các tinh thể tương lai thì như thế cũng mất tính đặc trưng cho lý thuyết về trạng thái thủy tinh. Vì những nhóm tiền kết tinh đó có thể có mặt trong bất kỳ một chất lỏng nào.

1.4.2 Giả thuyết cấu trúc liên tục vô định hình

Trên cơ sở các thành tựu đạt được của hóa học tinh thể, năm 1932 Zachariasen đã đưa ra giả thuyết cấu trúc liên tục vô định hình. Theo ông :

-Lực tương tác giữa các ion trong thủy tinh ôxyt có lẽ cũng giống như trong các tinh thể tương ứng, vì thế các tính chất cơ học của 2 dạng này gần như nhau.

-Về mặt cấu trúc cũng giống như các tinh thể, trong thủy tinh các nguyên tử cũng được sắp xếp để tạo thành mạng không gian 3 chiều nhưng không đối xứng không tuần hoàn. Do sự hỗn loạn đó mà nội năng của thủy tinh lớn hơn nội năng của tinh thể, nhưng không lớn lắm, vì nếu không như vậy quá trình kết tinh sẽ xảy ra ngay. Cũng do sự sắp xếp không trật tự ấy nên các liên kết A – O trong thủy tinh không lớn như nhau như trong tinh thể. Khi đốt nóng thủy tinh các liên kết có độ bền khác nhau cần năng lượng bề gãy khác nhau, liên kết nào yếu bị bề gãy trước sau đó mới đến liên kết mạnh. Vì vậy thủy tinh mềm dần rồi mới chảy lỏng chứ không giảm độ nhớt đột ngột như trong tinh thể.

Zachariasen lấy thủy tinh thạch anh, borat, germanat để xét, thấy rằng cơ cấu mạng lưới không gian của thủy tinh gần giống tinh thể tương ứng. Chúng được hình thành từ các đa diện liên kết lại (tứ diện, tam giác ...).

Zachariasen còn chỉ ra rằng: Các ôxyt dạng B_mO_n muốn tạo thành thủy tinh cần thỏa mãn các yêu cầu sau (các tiêu chuẩn Zachariasen) :

1. Nguyên tử ôxy không được liên kết với quá 2 nguyên tử B.
2. Số nguyên tử ôxy vây quanh B không quá lớn, thường bằng 3,4, (6)
3. Các đa diện ôxy phải có đỉnh chung nhưng không được có cạnh chung và mặt chung.
4. Để tạo thành mạng không gian 3 chiều, mỗi đa diện cần dùng chung với các đa diện bên cạnh ít nhất là 3 đỉnh.

Các ôxyt kiểu B_2O , BO không thỏa mãn 4 điều kiện trên nên không có khả năng tạo thủy tinh. Tiêu chuẩn 1,3,4 thỏa mãn với :

- a) Ôxyt loại B_2O_3 nếu nguyên tử ôxy tạo thành tam giác xung quanh B.
- b) Ôxyt loại BO_2 và B_2O_5 nếu ôxy tạo tứ diện quanh B.
- c) Ôxyt kiểu BO_3 , B_2O_7 , BO_4 nếu ôxy tạo bát diện quanh B

Thời bấy giờ SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 là những ôxyt duy nhất tạo thủy tinh và thỏa mãn đủ những tiêu chuẩn trên. Cấu trúc cơ sở của SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 là khối tứ diện $[BO_4]$; của B_2O_3 , As_2O_3 là tam giác $[BO_3]$; BeF_2 cũng là hợp chất tạo thủy tinh như Goldschmidt đã chỉ, nó cũng thỏa mãn 4 tiêu chuẩn, chỉ thay ôxy bằng flor, đơn vị cấu trúc là $[BeF_4]$.

-Các ôxyt phức tạp dạng $A_mB_nO_x$, trong đó B là các cation tạo thủy tinh như Si^{4+} , B^{3+} ... Ôxy sẽ vây quanh B tạo các tứ diện hay tam giác. A là các cation khác sẽ điền vào các chỗ trống của khối đa diện với nhiệm vụ trung hòa mạng lưới(cân bằng hóa trị cho toàn mạng). Do tính không đối xứng không tuần hoàn của mạng, các lỗ trống cũng như các cation được phân bố một cách thống kê. Để cho mạng lưới được bền các cation A và B phải đẩy nhau ít nhất. Điều này có nghĩa A cần có kích thước lớn và điện tích nhỏ, đó là các cation biến hình (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}). Các cation điện tích lớn bán kính nhỏ như Ti^{4+} , Mo^{6+} , Li^+ , W^{6+} thường làm cho thủy tinh bị kết tinh, chúng làm yếu các liên kết B – O và phá vỡ mạng lưới thủy tinh

Sau đó Warren đã kiểm tra lại bằng nhiễu xạ rơngơn cũng công nhận dự đoán về cấu tạo thủy tinh của Zachariasen là đúng.

Giả thuyết Zachariasen có nhiều cơ sở thực nghiệm khá chắc chắn nhưng cũng bị một số nhà nghiên cứu phê phán hết sức nghiêm khắc. Morey đã cho thấy rằng độ bền của thủy tinh xác định bằng hiệu nội năng thủy tinh và tinh thể là không đúng. Ví dụ: Tetrasilicatkali ($K_2O.4SiO_2$) là một trong những thủy tinh 2 cấu tử bền nhất nhưng lại có nhiệt nóng chảy rất cao (35kcal/kg) trong khi đó KNO_3 không tạo thủy tinh có nhiệt nóng chảy thấp hơn (25kcal/kg).

Hasgg thì cho rằng nhiều thủy tinh silicat hình thành từ các nhóm anion phức tạp. Valencop và poraj-Kosic cũng nhất trí là các cation biến hình được phân bố theo luật thăng giáng chứ không theo luật thống kê. Đặc biệt, sau này người ta còn tạo được thủy tinh từ các kim loại có số phối trí 6 (kiểu ôxyt nhóm C). Do đó tiêu chuẩn 2 của zachariasen phải được bổ sung chính xác lại : Tổng số nguyên tử ôxy quây quanh B có thể là 3,4,6.

Tuy vậy giả thuyết zachariasen vẫn được sử dụng rộng rãi. Chúng ta có thể căn cứ vào giả thuyết này để giải thích một cách khá đơn giản nhiều tính chất của thủy tinh như khả năng tạo thủy tinh, sự nóng chảy từ từ, nhiệt độ bắt đầu linh động...

1.4.3 Các hệ số cấu trúc Stevels

Trên cơ sở cấu trúc liên tục vô định hình của zachariasen –Warren. Stevels đã nghiên cứu mối quan hệ lẫn nhau của các nguyên tử, ion trong thủy tinh, đồng thời qua so sánh các tính chất lí học của các loại thủy tinh, ông đã đưa ra 4 hệ số cấu trúc như sau :

X : Số nguyên tử ôxy không cầu nối trong một đa diện cấu trúc.

Y : Số nguyên tử ôxy cầu nối trong một đa diện cấu trúc

Z : Tổng số nguyên tử ôxy trong một đa diện cấu trúc(số phối trí với ôxy của ion tạo thủy tinh)

R : Tỷ số giữa số nguyên tử ôxy trên số ion tạo thủy tinh trong thủy tinh .

Như vậy: $X + Y = Z \rightarrow Y = Z - X$

$$X + \frac{1}{2}Y = R \rightarrow 2X + Y = 2R \text{ hay } 2X + Z - X = 2R \rightarrow X = 2R - Z; Y = Z - (2R - Z) = 2Z - 2R$$

Với thủy tinh mà đơn vị cấu trúc là tứ diện từ Si^{4+} , P^{5+} thì $Z=4$. Nếu đơn vị cấu trúc hay đa diện phối trí là tam giác thì $Z=3$. Giá trị R có thể tính dễ dàng từ thành phần phân tử của thủy tinh. Từ Z và R chúng ta dễ dàng tính ra X, Y.

Ví dụ: Xác định các hệ số cấu trúc của các loại thủy tinh sau:

1/ Thạch anh

Ta biết thành phần hóa của thủy tinh thạch anh là SiO_2 . Số phối trí với ôxy của Si luôn là 4.

$$Z = 4 ; R = 2/1 = 2 \rightarrow X = 2R - Z = 2 \times 2 - 4 = 0 ; Y = 2Z - 2R = 2 \times 4 - 2 \times 2 = 8 - 4 = 4$$

Ta gặp ở đây tất cả các ôxy đều là ôxy cầu nối và tất cả các đỉnh của đa diện cấu trúc đều được dùng chung. Cho nên đây là loại thủy tinh có cấu trúc bền vững.

2/ Thủy tinh từ B_2O_3

$$Z = 3 ; R = 3/2 = 1,5 \rightarrow X = 2R - Z = 2 \times 1,5 - 3 = 0 ; Y = 2Z - 2R = 2 \times 3 - 2 \times 1,5 = 3$$

Ở loại thủy tinh này các đỉnh của đa diện cấu trúc cũng được dùng chung, mỗi liên kết giữa chúng bền vững nhất nếu không xảy ra thay đổi số phối trí.

3/ Thủy tinh có thành phần $Na_2O.SiO_2$

$$Z = 4 ; R = 3/1 = 3 \rightarrow X = 2R - Z = 2 \times 3 - 4 = 2 ; Y = 2Z - 2R = 2 \times 4 - 2 \times 3 = 8 - 6 = 2$$

Loại thủy tinh này trung bình trong một đa diện cấu trúc có 2 ôxy không cầu nối và 2 ôxy cầu nối. Thủy tinh này không bền dễ kết tinh.

4/ Thủy tinh từ P_2O_5

$$Z = 4 ; R = 5/2 = 2,5 \rightarrow X = 2R - Z = 2 \times 2,5 - 4 = 5 - 4 = 1 ; Y = 2Z - 2R = 2 \times 4 - 2 \times 2,5 = 8 - 5 = 3$$

Ở đây có một ôxy hoàn toàn thuộc P_2O_5 tức một ôxy không cầu nối

Những ví dụ trên là những trường hợp đơn giản. Trong thực tế gặp nhiều loại thủy tinh có thành phần rất phức tạp. Một số ion nằm trong thành phần thủy tinh không phải là ion tạo thủy tinh cũng không phải là ion biến hình. Chúng chiếm chỗ ở trung tâm các đa diện cấu trúc hoặc giữa các ôxy của các đa diện. Có nhiều loại ion mang cả 2 loại vai trò trong cấu trúc và nằm ở cả 2 loại vị trí. Xảy ra các trường hợp trên phụ thuộc vào thành phần thủy tinh và điều kiện xuất hiện. Những ion ấy là các ion trung gian: Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ...

Trong thủy tinh mà tồn tại các ion trung gian, ta không thể tính chính xác R được. Thường người ta coi chúng thuộc loại biến hình để dễ tính R, do vậy Y tính toán nhỏ hơn Y thực tế nhiều.

Ý nghĩa của hệ số Y trong thực tiễn

Lượng ôxy cầu nối (Y) trong các đa diện cấu trúc có ảnh hưởng rất lớn lên tính chất của thủy tinh. Giá trị Y càng lớn khung thủy tinh cơ bản càng bền vững và ngược lại, Y bé cấu trúc mạng lỏng lẻo hơn và có nhiều lỗ hổng, các ion biến hình dễ dàng dịch chuyển từ vị trí này đến vị trí khác hoặc dao động tại chỗ. Do đó hệ số Y bé thì hệ số giãn nở nhiệt lớn, độ nhớt giảm, độ dẫn điện tăng.

Stevens cũng đã đưa ra cụ thể ảnh hưởng của hệ số Y lên một số tính chất của một số loại thủy tinh :

Bảng 1.3: Ảnh hưởng của hệ số Y lên một số tính chất của thủy tinh

Thành phần phân tử của thủy tinh	Y	Nhiệt độ nóng chảy[⁰ C]	$\alpha \cdot 10^7$
B ₂ O ₃	3	1200	144
Na ₂ O.2SiO ₂	3	1250	146
P ₂ O ₅	3	1300	140
Na ₂ O.SiO ₂	2	1050	220
Na ₂ O.P ₂ O ₅	2	1100	220

Sự bất bình thường của B₂O₃

Khi đưa ôxyt kiềm vào thủy tinh silicat thì Y giảm. Cứ một nguyên tử ôxy do ôxyt kiềm mang vào phá vỡ một đỉnh chung của 2 đa diện cấu trúc tạo thành 2 đa diện riêng biệt và được 2 ôxy không cầu nối:



Đồng thời các tính chất của thủy tinh cũng thay đổi theo. Ví dụ: Hệ số giãn nở nhiệt tăng lên. Nhưng đối với thủy tinh bo kiềm phức tạp hơn nhiều. Tác dụng của lượng ôxyt kiềm đầu tiên cho vào lại làm tăng giá trị Y và hệ số giãn nở nhiệt từ $144 \cdot 10^{-7}$ xuống $86 \cdot 10^{-7}$, nhưng sau đó tăng ôxyt kiềm tiếp thì hệ số giãn nở nhiệt lại tăng lên và Y giảm.

Stevens đã giải thích hiện tượng bất bình thường đó như sau: Lượng Na₂O cho vào đầu tiên không tác dụng vào ôxy cầu nối mà chỉ làm tăng số phối trí của ion bo với ôxy từ 3[BO₃] lên 4[BO₄] làm xuất hiện một số tứ diện cấu trúc của bo bên cạnh cấu trúc kiểu tam giác sẵn có. Tuy nhiên lượng ion bo thay đổi số phối trí cao nhất chỉ chiếm 1/5 tổng số ion bo, cho nên lượng Na₂O cho vào khi đạt đến 16,7% mol là Y đạt giá trị cao nhất (Y=3,2) và α đạt thấp nhất. Tăng lượng Na₂O, Y sẽ giảm và α tăng lên.

Tính hệ số Y trong thủy tinh bo – kiềm

a/ Tính Y max:

Hệ số Y đạt giá trị cao nhất khi số tứ diện phối trí của bo đạt max, tức ứng với 1 tứ diện [BO₄] có 4 tam giác [BO₃]. Mà một tứ diện có 4 nguyên tử ôxy ; bốn tam giác có 12 nguyên tử ôxy ; vậy 5 đa diện trên sẽ có 16 nguyên tử ôxy nên số phối trí trung bình cao nhất $Z = 16/5 = 3,2$ và lúc này không có ôxy không cầu nối . $Y = Z - X = 3,2 - 0 = 3,2$

b/ Thành phần của thủy tinh bo-kiềm khi Y max

Nếu $Y=3,2$ và $X=0$ thì $R = X + \frac{1}{2}Y = 0 + 1,6 = 1,6$. Có nghĩa là cứ 1nguyên tử bo tương

ứng với 1,6 nguyên tử ôxy; hay 10 1nguyên tử bo tương ứng với 16 nguyên tử ôxy; Nhưng từ $5B_2O_3$ ta mới chỉ có 15 nguyên tử ôxy, vậy còn 1 nguyên tử ôxy nữa là của Na_2O . Cho nên khi Y max thủy tinh bo-kiềm có thành phần tương ứng với cấu trúc bền vững nhất là $Na_2O.5B_2O_3$ hay 16,7% mol Na_2O .

Thủy tinh borosilicate

Trong thủy tinh borosilicate các nguyên tắc của Stevels về số tứ diện phối trí cao nhất của bo không áp dụng được. Không tồn tại tỉ số $[BO_4] : [BO_3] = 1 : 4$. Các cation có số phối trí là 4 cho đến 1 giới hạn nhất định nào đó rồi mới có 1 phân Bo tạo đa diện phối trí là tam giác đều. Thủy tinh borosilicate có thành phần thích hợp khi lượng ôxyt bo có tác dụng làm chất chảy, trong quá trình làm lạnh các ion bo sẽ tạo tứ diện phối trí cao làm cho cấu trúc mạng thủy tinh bền vững. Thủy tinh loại PYREX, SIMAX ... có thành phần 79-80% SiO_2 và khoảng 12% B_2O_3 để cho tất cả ion bo chuyển hết lên số phối trí cao làm cho cấu trúc thủy tinh bền vững.

Chương 2. Phân loại thủy tinh vô cơ theo thành phần và đặc tính

Gần như toàn bộ các nguyên tố hóa học trong bảng hệ thống tuần hoàn có mặt trong thủy tinh. Tuy nhiên theo thành phần hóa thủy tinh vô cơ có thể chia làm 5 loại: Thủy tinh đơn nguyên tử, thủy tinh ôxyt, thủy tinh halogen, thủy tinh khancon, thủy tinh hỗn hợp.

2.1 Thủy tinh đơn nguyên tử

Đó là loại thủy tinh chứa có một loại nguyên tố hóa học.Đó là các nguyên tố thuộc nhóm 5,6 trong bảng hệ thống tuần hoàn như: S, Se, As và P. Ngoài ra người ta còn cho rằng có thể chế tạo được cả thủy tinh từ telur và ôxy.

Để có được thủy tinh từ lưu huỳnh ta làm lạnh nhanh lưu huỳnh nóng chảy: Làm lạnh đến nhiệt độ phòng sẽ được sản phẩm giống cao su nhưng trong suốt và không tan trong H_2S ; đến -11^0C nó sẽ đông cứng có chiết suất 1,998.

Selen nóng chảy trong điều kiện làm lạnh nhanh cho thủy tinh sẫm màu có chiết suất $n=2,92$. Muốn thu được As và P ở trạng thái thủy tinh phải tiến hành nhiều bước phức tạp hơn.

2.2 Thủy tinh ôxyt

Đó là thủy tinh đi từ ôxyt hoặc các ôxyt. Chúng được chia thành lớp. Trong mỗi lớp lại gồm nhiều nhóm.

Để xác định một lớp thủy tinh nào đó người ta chú ý đến các ôxyt tạo thủy tinh khi các ôxyt này được đưa vào thành phần thủy tinh với tư cách là một cấu tử chủ yếu. Đó là các ôxyt $B_2O_3, SiO_2, GeO_2, P_2O_5$. Ngoài ra còn tính đến các ôxyt có thể tạo thành thủy tinh trong điều kiện làm lạnh thật nhanh các mẫu nhỏ như: $As_2O_3, Sb_2O_3, TeO_2, V_2O_5$ hoặc các ôxyt chính nó không có khả năng tạo thủy tinh nhưng khi liên hợp với những cấu tử nhất định khả năng tạo thủy tinh của nó tăng lên như: $Al_2O_3, Ga_2O_3, Bi_2O_3, TiO_2, MoO_3, WO_3$. Do vậy ta có các lớp thủy tinh: Silicat, borat, germanat, telurit, aluminat...

Mỗi lớp thủy tinh lại chia thành các nhóm tùy thuộc vào kiểu ôxyt Me_mO_n . Trong thực tế có nhiều thủy tinh chứa đồng thời 2 hoặc 3 ôxyt tạo thủy tinh. Khi gọi tên các thủy tinh ôxyt, trước hết gọi tên lớp rồi đến tên nhóm. Tên lớp theo tên muối của ôxyt tạo thủy tinh cơ bản còn các ôxyt tạo thủy tinh khác có tận cùng bằng O và xếp theo chiều tăng nồng độ % mol. Ví dụ: Thủy tinh boroalumosilicat natrikalicanxi : $B_2O_3 < Al_2O_3 < SiO_2$. Tên nhóm thì xếp tên các nguyên tố theo thứ tự hóa trị từ thấp đến cao.

2.3 Thủy tinh halogen

Hai halogen có khả năng tạo thủy tinh là BeF_2 và ZnCl_2 . Trên cơ sở BeF_2 tạo được nhiều loại thủy tinh Fluorit.

Người đầu tiên cho biết BeF_2 có khả năng tạo thủy tinh là Goldschmidt. Nếu BeF_2 dạng tinh khiết thì xu hướng kết tinh của nó là nhỏ nhất nhưng nó hút ẩm mạnh nên để tăng độ bền hóa, BeF_2 không được vượt quá 30-40% mol. Từ các Fluorit khác có thể đưa vào thủy tinh như AlF_3 , SrF_2 , BaF_2 , MgF_2 . Các Fluorit kim loại kiềm làm giảm đáng kể độ bền hóa của thủy tinh nên không dùng. Những đặc tính giá trị nhất của thủy tinh Berifluorit là bền đáng kể đối với tác dụng của các bức xạ cứng như cực tím, røngen, gama. Bền đối với các chất ăn mòn mạnh như HF , F_2 . Cho qua tốt các tia rìa quang phổ. Chiết suất của nó thấp hơn so với chiết suất của các loại thủy tinh khác và xấp xỉ chiết suất của nước $\sim 1,33$. Thủy tinh Berifluorit dẫn điện.

Từ Cl chỉ có thể đưa đến trạng thái thủy tinh một hợp chất duy nhất là ZnCl_2 nhưng hệ số giãn nở nhiệt của nó rất cao (323.10^{-7}).

2.4 Thủy tinh khancon

Đó là các loại thủy tinh đi từ các hợp chất của lưu huỳnh, selen và telur

Các sulfid có khả năng tạo thủy tinh là : GeS_2 , As_2S_3

Các selenid có khả năng tạo thủy tinh : As_2Se_3 , GeSe_2 , P_2Se_3

Chuyển các telurit vào trạng thái thủy tinh rất khó, thường kết hợp với các selenid và sulfid

Tất cả các thủy tinh khancon đều không trong suốt và nhanh chóng kết tinh, do đó muốn đạt trạng thái thủy tinh phải làm lạnh thật nhanh, khoảng 200°C /giây và chúng rất dễ nóng chảy.

Thủy tinh khancon thể hiện độ dẫn điện như chất bán dẫn nên được dùng trong lĩnh vực bán dẫn. Thời gian sau này người ta đã tạo được các điều kiện kỹ thuật cần thiết để đạt được các thủy tinh khancon có nhiệt độ nóng chảy cao $\sim 1700^\circ\text{C}$ từ các hệ: Ni – Ge – Se ; Mn – Ge – Se ; Ni – Zn – Se; Ni – Ge – S ; Zn – Ge – Se .

2.5 Thủy tinh hỗn hợp

Đi từ hỗn hợp các chất có khả năng tạo thủy tinh:

- Ôxyt – halogen : $\text{PbO}-\text{ZnF}_2-\text{TeO}_2$; $\text{ZnCl}_2-\text{TeO}_2$

- Ôxyt – khancon : $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$; $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{Me}_m\text{O}_n$ (Me_mO_n : Sb_2O_3 , PbO , CuO)

- Halogen – Khancon: $\text{As} - \text{S} - \text{Cl}$; $\text{As} - \text{S} - \text{Br}$; $\text{As} - \text{S} - \text{I}$; $\text{As} - \text{Te} - \text{I}$; $\text{As} - \text{S} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$

Chương 3. Các tính chất của thủy tinh

Các tính chất của thủy tinh có thể phân chia một cách gần đúng thành 2 nhóm: Nhóm các tính chất đơn giản và nhóm các tính chất phức tạp

-Nhóm các tính chất đơn giản: Gồm những tính chất có qui luật biến đổi theo thành phần hóa không phức tạp lắm và có thể tính toán định lượng được. Như khối lượng riêng, chiết suất, hệ số giãn nở nhiệt, hằng số điện môi, mô đun đàn hồi, nhiệt dung riêng, hệ số dẫn nhiệt, độ tán xạ trung bình. Thông thường các tính chất này được tính theo qui tắc cộng.

$$G = g_1a_1 + g_2a_2 + \dots + g_na_n = \sum_{i=1}^n g_ia_i ; \text{ Trong đó } G \text{ là tính chất cần tính.}$$

g_i tính chất riêng phần của cấu tử i ; a_i nồng độ cấu tử i

Ví dụ1: Xác định mật độ của thủy tinh từ thành phần hóa. Theo Baillih:

$$d_{20} = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{\frac{a_1}{f_1} + \frac{a_2}{f_2} + \dots + \frac{a_n}{f_n}} = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{a_i}{f_i}} ; a_i \text{ \% khối lượng của ôxyt } i ; f_i \text{ hệ số Baillih của ôxyt } i$$

Bảng 3.1 Các hệ số Baillih

MeO	f	MeO	f
SiO ₂	2,24	ZnO	5,94

B ₂ O ₃	1,90	PbO	10,30
Al ₂ O ₃	2,75	Na ₂ O	3,20
CaO	4,30	K ₂ O	3,20
MgO	3,25	As ₂ O ₃	3,30
BaO	7,20	Sb ₂ O ₃	5,00

Nếu thủy tinh có thành phần % như sau: SiO₂ 73,5 ; CaO 10 ; Na₂O 16,5 dùng công thức và bảng số Baillih ta có thể tính mật độ thủy tinh trên: $d_{20} = \frac{100}{\frac{73,5}{2,24} + \frac{10}{4,3} + \frac{16,5}{3,2}} = \frac{100}{40,27} = 2,452$

Lưu ý: Công thức baillih chỉ dùng để tính mật độ thủy tinh dân dụng và kỹ thuật có lượng SiO₂ từ 67 → 76% .

Ví dụ 2: Xác định hệ số giãn nở nhiệt của thủy tinh theo English và Turner :

$$\alpha = a_1 p_1 + a_2 p_2 + \dots + a_n p_n = \sum_{i=1}^n a_i p_i \quad ; a_i \text{ \% khối lượng của ôxyt } i \quad ; p_i \text{ hệ số tương ứng}$$

Bảng 3.2 Các hệ số của English và Turner để tính hệ số giãn nở nhiệt

MeO	P _i .10 ⁷	MeO	P _i .10 ⁷
SiO ₂	0,05	ZnO	0,70
B ₂ O ₃	0,66	PbO	1,06
Al ₂ O ₃	1,14	Na ₂ O	4,16
CaO	1,63	K ₂ O	3,9
MgO	0,45	BaO	1,4

Tính hệ số giãn nở nhiệt của thủy tinh ở ví dụ 1:

$$\alpha = 73,5.0,05.10^{-7} + 10.1,63.10^{-7} + 16,5.4,16.10^{-7} = 88,615.10^{-7}$$

-Nhóm các tính chất phức tạp: Gồm các tính chất biến đổi nhạy hơn theo sự biến đổi của thành phần hóa. Chúng phụ thuộc phức tạp vào thành và không tính toán định lượng được. Đó là độ nhớt, độ dẫn điện, tốc độ khuếch tán ion, độ tổn thất điện môi, độ bền hóa, độ thấu quang, độ cứng, sức căng bề mặt, khả năng kết tinh.

-Độ bền cơ học của thủy tinh được coi là thuộc một nhóm đặc biệt. Ảnh hưởng của thành phần hóa đến độ bền cơ của thủy tinh (trừ thủy tinh sợi) thường không rõ rệt, vì yếu tố đóng vai trò quan trọng hơn cả là điều kiện bên ngoài.

3.1 Độ nhớt

Độ nhớt của chất lỏng được biểu hiện ở khả năng chống lại sự dịch chuyển tương đối của các phần tử trong chất lỏng đó.

Đặc điểm của hệ tạo thủy tinh là có độ nhớt rất lớn. Ở nhiệt độ nấu cao nhất độ nhớt của thủy tinh vào khoảng 10²poise (10²P) tức 10.000 lần lớn hơn độ nhớt của nước ở 20⁰C (0,01p) .

3.1.1 Sự thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ

Quan hệ giữa độ nhớt và nhiệt độ có thể biểu diễn bằng nhiều phương trình khác nhau dẫn

xuất từ phương trình Frenken-Andrad: $\eta = A.e^{\frac{u_\eta}{RT}}$; u_η năng lượng kích thích sự chảy nhớt; A hằng số.

Phương trình đó có thể viết dưới dạng: $\lg \eta = a + \frac{B}{T}$; và chỉ thỏa mãn khi tính độ nhớt của thủy tinh nóng chảy trong khoảng nhiệt độ rất hẹp. Trong khoảng nhiệt độ rộng hằng số B trở thành hàm số của nhiệt độ. Từ đó với mỗi giả thiết B cho ta 1 phương trình tính độ nhớt:

$B = \frac{b}{T^{n-1}}$ $\lg \eta = a + \frac{b}{T^n}$ (*) ; n=2 khi xác định η trong miền nhiệt độ trên đường lỏng
n>2 khi xác định η trong miền nhiệt độ gần và thấp hơn đường lỏng

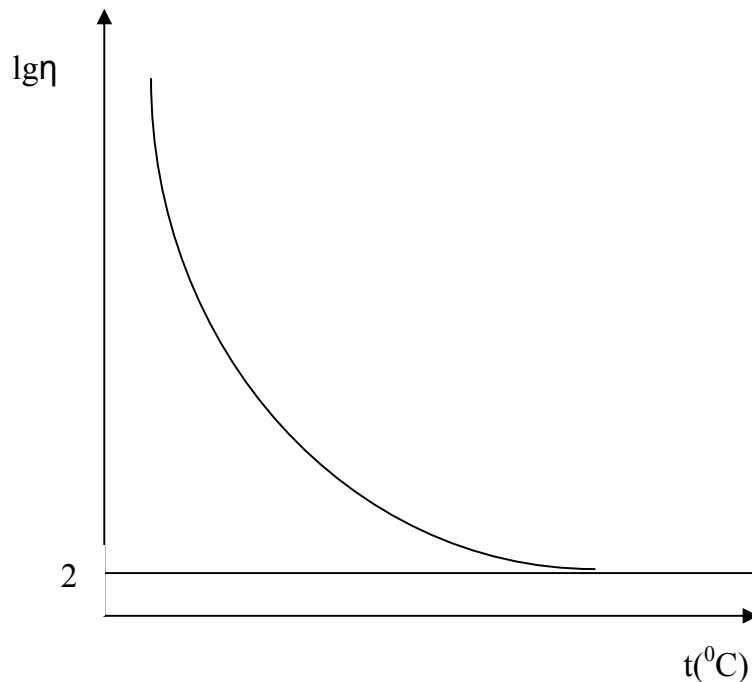
$B = \frac{bT}{T - T_0}$ $\lg \eta = a + \frac{b}{T - T_0}$

$B = b \exp \frac{c}{T}$ $\lg \eta = a + \frac{b}{T} \exp \frac{c}{T}$

Trong trường hợp giá trị a của phương trình (*) bằng 0 thì $B = AT^{b+1}$ $\lg(\lg \eta) = a + b \lg T$. Các hằng số a,b,c xác định bằng thực nghiệm.

Người ta đã xác định độ nhớt trong các khoảng nhiệt độ khác nhau bằng thực nghiệm và bằng cách tính toán theo các phương trình trên, họ thấy rằng: Trong khoảng nhiệt độ hẹp và vùng nhiệt độ cao có thể dùng công thức dẫn xuất bất kì để tính độ nhớt, vì sai số của chúng rất nhỏ so với giá trị nhớt xác định bằng phương pháp đo. Trong khoảng nhiệt độ rộng phải dùng các phương trình phức tạp.

Nếu khảo sát trên hệ trục $\lg \eta - t^0$ ta sẽ có biểu đồ biểu thị sự thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ mà ta vẫn gọi là đường cong



nhớt :

Ý nghĩa các điểm nhớt đặc trưng

1) Điểm nấu chảy và tinh luyện(Metling point): $\lg \eta = 2$ hay $\eta = 10^2$ p . Điểm để so sánh các loại thủy tinh với nhau . Ứng với nhiệt độ nấu thủy tinh cao nhất.

2) Điểm bắt đầu làm việc(Working point): $\lg\eta=3$ hay $\eta=10^3$ p .Ứng với nhiệt độ mà ở đó thủy tinh giữ được hình dáng của mình trong thời gian rất ngắn. Thủy tinh trên đầu ống thổi khi tạo hình có độ nhớt $\eta = 10^3 - 10^4$ p.

3) Điểm nổi (Einsink punkt): $\lg\eta=4$ hay $\eta=10^4$ p. Dietzel đã xác định điểm nhiệt độ ứng với $\eta=10^4$ p bằng phương pháp nổi.Thủy tinh có $\eta=10^4$ p khi một thanh hợp kim Pt-Rh (80:20) dài 20cm, nặng 0,74g, đường kính 0,05cm chìm đứng trong nó 2cm trong thời gian 72,8 giây (nếu thanh hợp kim dài 24,1 cm và nặng 0,902g thì mất 60 giây)

4) Điểm chảy (Flow point): $\lg\eta=5$ hay $\eta= 10^5$ p .Cho biết một cách định hướng khoảng nhiệt độ của thủy tinh trên máy kéo Danner hoặc kéo đứng.

5) Điểm mềm(Softening point) hay còn gọi là điểm Littleton: $\lg\eta=7,65$ hay $\eta=10^{7,65}$ p. Ứng với nhiệt độ mà tại đó sợi thủy tinh dài 23,5 cm, đường kính 0,55 -0,77mm treo trong lò chuẩn có tốc độ nung nóng không đổi tự kéo dài bằng chính trọng lượng của mình 1mm/phút.

6) Điểm làm lạnh trên(Annealing point): $\lg\eta=13$ hay $\eta= 10^{13}$ p. Ứng với nhiệt độ mà tại đó ứng suất mất hoàn toàn trong 15 phút.

7) Điểm làm lạnh dưới (Strain point):): $\lg\eta=14,5$ hay $\eta= 10^{14,5}$ p. Ứng với nhiệt độ mà tại đó ứng suất giảm còn 10% sau 15 giờ. Dưới nhiệt độ này không thể loại trừ ứng suất trong thủy tinh .

8) Điểm chuyển hóa(Transformation temperature) T_g : Được xác định bằng phương pháp dilatomet thạch anh và ứng với phần lớn các loại thủy tinh ở độ nhớt $\eta= 10^{13,1}$ p.

9) Nhiệt độ biến dạng (Deformation temperature) còn gọi là điểm mềm dilatomet T_B : Là nhiệt độ mà tại đó sản phẩm bắt đầu biến dạng bằng chính trọng lượng của mình. Ứng với độ nhớt $\eta= 10^{11,2}$ p.Được xác định bằng phương pháp dilatomet.

Trong thực tế sản xuất , sự biến đổi độ nhớt của thủy tinh theo nhiệt độ có ý nghĩa rất quan trọng. Các giai đoạn nấu, tạo hình, gia công sản phẩm đều xảy ra trong các phạm vi nhiệt độ thích hợp. Ví dụ: Trong giai đoạn khử bọt người ta duy trì nhiệt độ như thế nào đó để độ nhớt đủ bé (10^2 p) tạo điều kiện bọt khí tách ra dễ dàng. Khi tạo hình cần có độ nhớt không nhỏ quá để có thể tạo được phôi nhưng cũng không được quá lớn để có thể dễ dàng tạo hình theo ý muốn. Khi ủ cũng cần có độ nhớt thích hợp để khử ứng suất đến giới hạn yêu cầu nhưng sản phẩm không bị biến dạng.

3.1.2 Sự biến đổi độ nhớt theo thành phần hóa của thủy tinh

So với yếu tố nhiệt độ, thành phần hóa ảnh hưởng đến độ nhớt của thủy tinh ít hơn nhưng phức tạp hơn. Cùng một ôxyt khi đưa vào các thủy tinh có thành phần hóa khác nhau nó sẽ làm cho độ nhớt những thủy tinh đó biến đổi theo các qui luật và mức độ khác nhau.Ngoài ra trong các phạm vi nhiệt độ khác nhau ảnh hưởng của các ôxyt đó cũng khác nhau. Có thể sơ bộ chia các ôxyt thành các nhóm như sau:

Nhóm 1: Gồm $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2$ làm tăng độ nhớt của thủy tinh ở mọi nhiệt độ .

Nhóm 2: Gồm $\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{PbO}$ làm giảm độ nhớt của thủy tinh ở mọi nhiệt độ

Nhóm 3: Ảnh hưởng đến độ nhớt khá phức tạp. Nhiều tác giả đã nghiên cứu thủy tinh hệ $\text{A}_2\text{O-BO-SiO}_2$ và từ kết quả thực nghiệm đã rút ra:

+ Ở nhiệt độ cao và cùng một nhiệt độ các ôxyt kiềm thổ làm tăng độ nhớt theo thứ tự $\text{MgO}>\text{CaO}>\text{BaO}$

+ Ở nhiệt độ thấp mà lượng BO ít chúng làm tăng độ nhớt theo thứ tự ngược lại $\text{BaO}>\text{CaO}>\text{MgO}$.

+ Cũng ở nhiệt độ thấp nhưng hàm lượng BO nhiều chúng làm tăng độ nhớt theo thứ tự $\text{CaO}>\text{MgO}>\text{BaO}$.

Đối với thủy tinh công nghiệp có chứa $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ (đến 5%) , CaO đến 17%, MgO đến 5% cùng với $\text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}$ đến 17%, Fe_2O_3 đến 5% có thể đánh giá được ảnh hưởng của từng cấu tử đến

độ nhót theo sự thay đổi nhiệt độ ứng với cùng một độ nhót khi thay 1% ôxyt này bằng 1% ôxyt khác (xem bảng sau)

Bảng 3.3: Sự thay đổi nhiệt độ cần thiết để giữ độ nhót cố định

Thứ tự thay thế	Giới hạn thay thế(% khối lượng g)	Sự thay đổi tính bằng °C đối với lgη										
		3	4	5	6,5	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0-5	+6	+6	+6	+4,5	+4,4	+4,3	+4,0	+3,0	+3,5	+3,5	+3,5
SiO ₂ -Na ₂ O	10-17	-25	-16	-15	-	-	-9,5	-9,5	-9,5	-9	-8,5	-8
SiO ₂ -CaO	6-17	-16	-10	-6	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O-Al ₂ O ₃	0-5	+29	+24	+2	+16,	+15,	+14,	+13,	+18	+12,	+12	+11,
					2	5	5	5		5		5
Na ₂ O-CaO	6-16	+7	+7	+7	+11,	+11,	+11,	+11,	+11,	+11,	+11,	+11,
					5	5	5	5	8	5	5	5
CaO-Al ₂ O ₃	0-5	+21	+16	+1	-	-	-	-	-	-	-	-
					3							
Na ₂ O-K ₂ O	0-5	+11	+8	+7	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂ -Fe ₂ O ₃	0-5	-9	-7	-5	-3,5	-2,5	-1,5	-	0,5	-	-	-
SiO ₂ -MgO	0-5	-6	-3,5	-2	-0,5	-	-	-	-	-	-	-

M.V. Ôkhôtin đã nghiên cứu và đưa ra phương pháp tính toán độ nhót của thủy tinh silicat chứa từ 12-16% Na₂O; từ 5-12% CaO ; từ 2-5% MgO; và Al₂O₃ như sau:

Nếu kí hiệu hàm lượng Na₂O là X; tổng(CaO+3%MgO) là Y; lượng Al₂O₃ là Z; thì lượng SiO₂ sẽ là [100-(X+Y+Z)]. Nhiệt độ T tương ứng với độ nhót từ 10³ – 10¹³ p có thể tính bằng công thức và từ đó xây dựng đường cong nhót .

$$T = a X + b Y + c Z + d$$

Trong đó a, b, c, d là các hằng số cho trong bảng 3.4. Khi hàm lượng MgO lớn hơn hay nhỏ hơn 3% sẽ hiệu chỉnh nhiệt độ theo bảng 3.5

Bảng 3.4 Hằng số để tính độ nhót

Lgη [p]	A	b	c	d
3	-22,87	-16,1	6,5	1700,4
4	-17,49	-9,95	5,9	1381,4
5	-15,37	-6,25	5	1194,2
6,5	-12,19	-2,19	4,58	980,72
7	-10,36	-1,18	4,35	910,96
8	-8,71	0,47	4,24	815,89
9	-2,05	2,3	3,6	762,5
10	-8,61	2,64	3,56	720,3
11	-7,9	3,34	3,39	683,8

12	-7,43	3,2	3,52	663,4
13	-6,14	3,15	3,78	654,5

Bảng 3.5 Hiệu chỉnh nhiệt độ khi thay 1% CaO bằng 1% MgO

Lgη	Số hiệu chỉnh	Lgη	Số hiệu chỉnh	Lgη	Số hiệu chỉnh
3	9	7	2,6	11	-2
4	6	8	1,4	12	-3
5	5	9	0	13	-4
6,5	3,5	10	-1		

Ví dụ: Tính toán và thiết lập đường cong nở của thủy tinh có thành phần % như sau:

SiO₂ 72 ; Al₂O₃ 1,9 ; Fe₂O₃ 0,1 ; CaO 6,7 ; MgO 4,1 ; Na₂O 14,9 ; SO₃ 0,3

Trước tiên ta cần tính các giá trị nhiệt độ tương ứng với các giá trị lgη theo công thức: $T = a X + b Y + c Z + d$; các giá trị a, b, c, d tra ở bảng 3.4 ; hiệu chỉnh lượng MgO tra ở bảng 3.5. Nếu trong thủy tinh ngoài Na₂O còn có K₂O thì cũng cần hiệu chỉnh ở bảng 3.3.

Trường hợp này ta phải hiệu chỉnh với hàm lượng MgO = 4,1-3=1,1[%]

Khi lgη = 3

$$T_3 = -22,87 \cdot 14,9 - 16,1 \cdot (6,7+3) + 6,5 \cdot 1,9 + 1700,1 + 1,1 \cdot 9 = 1226^{\circ}\text{C}$$

Khi lgη = 4

$$T_4 = -17,49 \cdot 14,9 - 9,95 \cdot (6,7+3) + 5,9 \cdot 1,9 + 1381,4 + 1,1 \cdot 6 = 1042,26^{\circ}\text{C}$$

Khi lgη = 5

$$T_5 = -15,37 \cdot 14,9 - 6,25 \cdot (6,7+3) + 5 \cdot 1,9 + 1194,27 + 1,1 \cdot 5 = 919^{\circ}\text{C}$$

Khi lgη = 7

$$T_7 = -10,36 \cdot 14,9 - 1,18 \cdot (6,7+3) + 4,35 \cdot 1,9 + 910,96 + 1,1 \cdot 2,6 = 757^{\circ}\text{C}$$

Khi lgη = 9

$$T_9 = -2,05 \cdot 14,9 - 2,3 \cdot (6,7+3) + 3,6 \cdot 1,9 + 762,5 + 0 = 760,75^{\circ}\text{C}$$

Khi lgη = 13

$$T_{13} = -6,14 \cdot 14,9 + 3,15 \cdot (6,7 + 3) + 3,78 \cdot 1,9 + 654,5 - 4 \cdot 1,1 =$$

Từ các số liệu đã tính được xây dựng đường cong nở .

3.2 Khả năng kết tinh của thủy tinh

3.2.1 Khái niệm và phân loại

Trong những điều kiện xác định và thích hợp, vật chất ở trạng thái thủy tinh có thể tự chuyển về trạng thái tinh thể. Đó là quá trình kết tinh của thủy tinh .

Một quá trình kết tinh thông thường bao giờ cũng gồm 2 giai đoạn: Giai đoạn tạo mầm và giai đoạn mầm phát triển thành tinh thể. Căn cứ vào cơ chế tạo mầm có thể chia làm 2 loại kết tinh:

-Kết tinh tự phát hay tự kết tinh.

-Kết tinh cưỡng bức hay kết tinh định hướng.

Kiểu kết tinh thứ nhất xảy ra trong quá trình sản xuất thủy tinh là rất nguy hiểm. Khi bị kết tinh nhiều tính chất kỹ thuật của thủy tinh bị thay đổi theo chiều hướng xấu đi. Độ bền cơ, bền nhiệt, tính chất quang học ...đều giảm. Quá trình kết tinh xảy ra trong lò sẽ dẫn đến các sự cố: Tắc công, tắc máng... và gây ra các khuyết tật trong sản phẩm

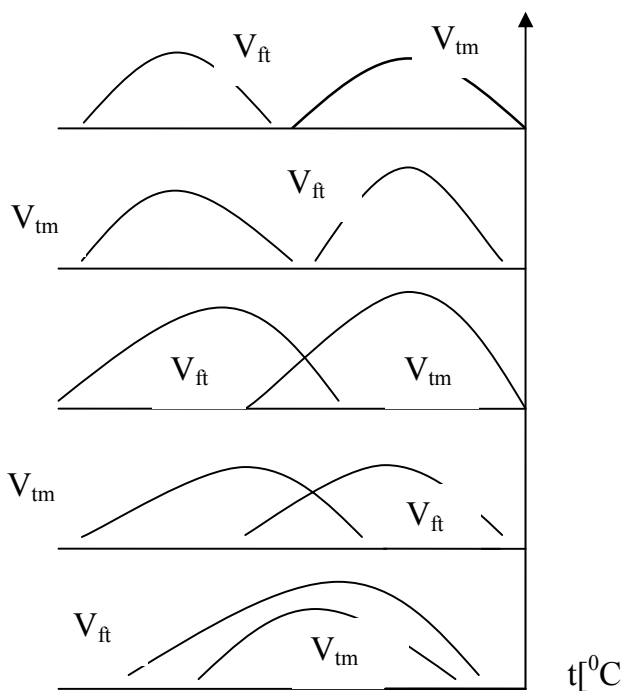
Kiểu kết tinh thứ 2 có nghĩa quan trọng trong lĩnh vực nghiên cứu và sản xuất vật liệu đa tinh thể có nguồn gốc thủy tinh .

3.2.2 Quá trình tự kết tinh

Quá trình tự kết tinh xảy ra kèm theo hiệu ứng tỏa nhiệt. Như vậy, sau khi kết tinh hệ trở nên bền vững hơn. Trong quá trình này mầm tinh thể được tạo thành do bản thân sự chuyển đổi nội tại của hệ tạo thủy tinh từ trạng thái ít ổn định nhiệt động về trạng thái ổn định hơn.

Khả năng kết tinh được xác định, đánh giá và khảo sát thông qua 2 dữ kiện: Tốc độ tạo mầm (V_{tm}) và tốc độ phát triển tinh thể (V_{ft}) ứng với 2 giai đoạn tạo mầm và phát triển mầm.

Với một hệ cho trước, khi làm lạnh nếu ta xét đến khả năng kết tinh nghĩa là xét đến tốc độ tạo mầm và tốc độ phát triển tinh thể của nó ta sẽ thấy có 5 trường hợp có thể xảy ra như sau:



Trường hợp 1: Cực đại tạo mầm nằm ở nhiệt độ cao hơn cực đại phát triển tinh thể. Khi làm lạnh hệ này sẽ thường bị kết tinh dù tốc độ làm lạnh lớn bao nhiêu cũng vậy.

Trường hợp 2: Ngược lại, luôn cho thủy tinh vì trong vùng nhiệt độ có khả năng tạo mầm thì tốc độ phát triển tinh thể đã ~ 0 . Trong thực tế hay gặp 2 vùng nhiệt độ tạo mầm và phát triển tinh thể phủ nhau (trường hợp 3,4,5).

Trường hợp 3: Khi làm lạnh chậm sẽ có các tinh thể nhỏ mịn. Nếu làm lạnh nhanh trong vùng nhiệt độ tạo mầm không đủ mầm nên xuất hiện trong thủy tinh một ít tinh thể riêng biệt. Trường hợp 4: Khi làm lạnh nhanh hệ sẽ tạo thủy tinh. Vì khả năng tạo mầm xảy ra khi V_{ft} đã quá bé. Nếu làm lạnh chậm thì trong thủy tinh sẽ có 1 lượng nhỏ tinh thể. Trường hợp 5: Khi làm lạnh nhanh sẽ tạo các tinh thể thô. Nếu làm lạnh chậm lượng mầm xuất hiện đáng kể chịu V_{ft} bé, không đủ thời gian và vật chất để phát triển nên cho các tinh thể nhỏ mịn.

Trong ngành thủy tinh, quá trình ngược lại – quá trình đốt nóng thủy tinh và sự kết tinh – cũng rất quan trọng. Xét trường hợp 2: Khi đốt nóng (chiều ngược lại với làm lạnh) nếu giữ hệ lâu ở nhiệt độ tạo mầm cực đại sẽ xuất hiện một lượng mầm đáng kể mà khi đốt nóng tiếp lên nhiệt độ có vận tốc phát triển cực đại sẽ cho nhiều tinh thể nhỏ mịn. Ngược lại nếu đốt nóng qua vùng nhiệt độ tạo mầm nhanh sẽ xuất hiện các tinh thể thô.

Thông thường vị trí và giá trị của các cực đại này phụ thuộc vào thành phần hóa của thủy tinh. Vùng nhiệt độ nguy hiểm trong quá trình sản xuất và gia công các sản phẩm thủy tinh là vùng ứng với độ nhớt $\sim 10^8$ p.

3.2.3 Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kết tinh của thủy tinh

3.2.3.1 Thành phần hóa

Nếu khảo sát các hỗn hợp nóng chảy có 2,3 hay nhiều cấu tử, trong đó có chứa cấu tử tạo thủy tinh ta có thể rút ra một qui luật chung: Hàm lượng cấu tử tạo thủy tinh trong hỗn hợp càng cao,

khả năng tạo thủy tinh của hệ càng mạnh. Tuy nhiên qui luật này chỉ thể hiện rõ ràng trong phạm vi thay đổi hàm lượng cấu tử tạo thủy tinh tương đối rộng.

Người ta nhận thấy rằng các loại thủy tinh có khả năng kết tinh nhỏ nhất thường có thành phần sao cho khi bị kết tinh không phải chỉ có 1 mà 2,3 hay nhiều hơn nữa loại tinh thể được hình thành.

Trong hầu hết các trường hợp, khả năng kết tinh của thủy tinh giảm đi khi số cấu tử trong thành phần thủy tinh tăng lên. Tuy thế khi thêm vào thủy tinh cùng một loại cấu tử, khả năng kết tinh của thủy tinh có thể tăng hoặc giảm đi tùy theo thành phần của thủy tinh cơ sở. Ví dụ: Na₂O khi thay SiO₂ hoặc ôxyt kim loại hóa trị 2 sẽ làm giảm khả năng kết tinh của thủy tinh silicat công nghiệp thông thường nhưng lại làm tăng khả năng kết tinh của thủy tinh giàu Al₂O₃.

Cũng có thể hạn chế khả năng kết tinh của thủy tinh bằng cách giảm hàm lượng ôxyt có mặt trong thành phần của pha tinh thể đầu tiên bị kết tinh. Nếu pha tinh thể đầu tiên ấy là hợp chất của 2 hay nhiều ôxyt thì nên giảm hàm lượng của tất cả các ôxyt đó theo tỉ lệ tương ứng với hợp chất kể trên.

Khả năng kết tinh của thủy tinh cũng giảm đi khi đưa thêm vào các ôxyt có khả năng làm tăng độ nhớt của thủy tinh trong khoảng nhiệt độ kết tinh. Hiện tượng này xảy ra khi thay một phần SiO₂ bằng Al₂O₃; thay CaO bằng MgO, SrO, BaO; thay Na₂O bằng K₂O.

Ngược lại, khả năng kết tinh của thủy tinh tăng lên do sự có mặt của các cấu tử như: Cl, F, SO₂ hoặc các cấu tử khó tan như Cr.

3.2.3.2 Các yếu tố khác

Sức căng bề mặt: Để có thể tạo thành mầm tinh thể cần phải tiêu tốn một năng lượng để thắng sức căng bề mặt tại bề mặt giới hạn phân chia pha. Theo Gibbs công tạo tâm tinh thể có kích thước tới hạn được biểu diễn bằng công thức: $W = \frac{16.\pi.\delta}{3(p'' - p')^2}$

W công tạo mầm tinh thể ; δ sức căng bề mặt ; p'', p' áp suất hơi trong pha mới tạo thành và trong pha cơ sở.

Như vậy, sức căng bề mặt càng nhỏ, công tạo mầm tinh thể càng nhỏ và sự kết tinh càng dễ xảy ra. Cũng vì thế mầm kết tinh thường xuất hiện ở trên bề mặt phân chia pha. Ví dụ: Nơi thủy tinh tiếp xúc với VLCL, nơi có các khuyết tật (bọt, vân, sa thạch) hoặc nơi tiếp xúc với môi trường khí. Từ đó ta thấy rằng, khả năng kết tinh của thủy tinh phụ thuộc nhiều vào chất lượng nấu thủy tinh .

Thời gian: Khả năng kết tinh phụ thuộc vào thời gian lưu ở vùng nhiệt độ kết tinh nguy hiểm. Càng lưu lâu tại các nhiệt độ đó thủy tinh càng dễ bị kết tinh. Mặc khác cũng có thể thấy rõ ràng rằng muốn chuyển một hỗn hợp nóng chảy có khả năng kết tinh mạnh thành trạng thái thủy tinh cần đạt một tốc độ làm lạnh đủ lớn. Đây là điều hạn chế có tính chất kỹ thuật và vì vậy vẫn còn nhiều loại thủy tinh chưa tổng hợp được mặc dù theo quan điểm của Tamman mọi chất lỏng đều có thể chuyển về trạng thái thủy tinh .

Dạng nguyên liệu: dạng nguyên liệu dùng để nấu thủy tinh cũng có ảnh hưởng đến khả năng kết tinh của thủy tinh. Ôxyt nhôm được đưa vào bằng trường thạch hoặc bằng cao lanh có ảnh hưởng khác nhau rõ ràng. Do dễ chảy và dễ đồng nhất hơn nên dùng tràng thạch nấu thủy tinh khả năng kết tinh của thủy tinh ấy sẽ bé hơn khi dùng cao lanh.

3.3 Sức căng bề mặt

Sức căng bề mặt là công cần thiết để tăng bề mặt chất lỏng lên một đơn vị. Sức căng bề mặt được đo bằng dyn/cm ; erg/cm² ; j/m².

Sức căng bề mặt của thủy tinh công nghiệp thông thường vào khoảng 250-300dyn/cm. Nó phụ thuộc vào thành phần hóa mạnh hơn so với nhiệt độ. Các ôxyt ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO làm tăng sức căng bề mặt. K_2O , Na_2O , B_2O_3 , P_2O_5 , F và V_2O_5 làm giảm sức căng bề mặt.

Khi tăng nhiệt độ lên khoảng $100^{\circ}C$ sức căng bề mặt của thủy tinh công nghiệp thông thường bị giảm đi khoảng 2-4% giá trị ban đầu.

3.4 Độ bền hóa

3.4.1 Khái niệm: Độ bền hóa của thủy tinh là khả năng chịu đựng sự tác dụng của các tác nhân hóa học như nước, axit, kiềm...

Mỗi loại thủy tinh có độ bền hóa tùy thuộc vào thành phần và điều kiện phá hủy nó. Loại thủy tinh bền hóa nhất là thủy tinh thạch anh và kém bền nhất là thủy tinh nước.

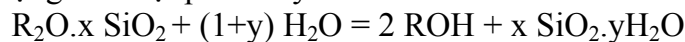
Quá trình phá hủy thủy tinh là một quá trình phức tạp. Có thể chia làm 2 loại: Hòa tan và xâm thực

-Quá trình hòa tan: Khi toàn bộ thành phần thủy tinh bị phá hủy (bị hòa tan hoàn toàn). Ví dụ: Tác dụng của HF hay kiềm đậm đặc lên thủy tinh.

-Quá trình xâm thực: Chỉ một bộ phận thủy tinh bị hòa tan còn lại trên bề mặt là lớp gel ôxyt silic. Quá trình này xảy ra khi thủy tinh tiếp xúc với nước, axit và kiềm loãng.

a/ Tác dụng của nước lên thủy tinh : Theo Grebensikop quá trình xâm thực của nước đối với thủy tinh xảy ra 5 bước:

1)-Nước tác dụng với một phần ôxyt kiềm:



2)-Dung dịch kiềm vừa tạo ra hòa tan một phần SiO_2

3)-Hình thành trên bề mặt thủy tinh một lớp màng gel SiO_2 và các hydrat khó tan của các ôxyt khác làm hạn chế quá trình xâm nhập của nước vào bề mặt thủy tinh.

4)-Nước làm trương nở lớp gel ôxyt silic.

5)-Nước xâm nhập và tác dụng vào lớp thủy tinh sâu hơn kèm theo sự khuếch tán của ôxyt kiềm từ trong ra ngoài.

b/ Tác dụng của axit lên thủy tinh

Tác dụng của axit lên thủy tinh cũng tương tự như nước, nhưng khác ở chỗ là axit không hòa tan lớp gel SiO_2 như nước mà liên kết Si-O-Si vẫn bảo toàn và tạo một lớp màng phủ mỏng với hàm lượng $SiO_2 \sim 90\%$. Trong quá trình ăn mòn, axit sẽ hòa tan một số cấu tử bền nước như Al^{3+} , Ca^{2+} . Do đó thủy tinh giàu Al_2O_3 và CaO như thủy tinh bao bì, thủy tinh sợi bền nước nhưng kém bền axit. Axit HF thuộc trường hợp đặc biệt. Khi tiếp xúc với thủy tinh nó phá hủy liên kết Si-O-Si tạo SiF_4 , H_2SiF_6 bay hơi. Do đó nó hòa tan thủy tinh hoàn toàn và được sử dụng để ăn mòn thủy tinh. Axit H_3PO_4 ở nhiệt độ lớn hơn $100^{\circ}C$ có tác dụng như HF.

c/ Tác dụng của kiềm lên thủy tinh

Sự ăn mòn của kiềm khác hẳn với nước và axit. Kiềm phá hủy liên kết Si-O-Si, không tạo màng gel SiO_2 , do đó kiềm ăn mòn mạnh hơn nhiều so với nước và axit. Vì vậy không thể dùng các bình thủy tinh khi xác định độ bền kiềm của thủy tinh và không chứa kiềm trong các chai lọ thủy tinh lâu ngày.

Khi thủy tinh bị nước hay axit ăn mòn, các sản phẩm tạo thành sẽ không bị hòa tan mà bám vào bề mặt thủy tinh, hạn chế sự ăn mòn tiếp, điều này không xảy ra với kiềm. Tốc độ ăn mòn thủy tinh của kiềm (hàm lượng thủy tinh hao hụt) tỉ lệ thuận với thời gian tác dụng tức theo qui luật đường thẳng. Riêng kiềm rất loãng 0,001N tác dụng giống như nước.

d/Tác dụng của dung dịch muối lên thủy tinh

Tác dụng này phụ thuộc vào phản ứng của chúng, tức phụ thuộc vào nồng độ H^+ . Nếu dung dịch muối có độ PH càng xa điểm trung hòa thì chúng càng giống tác dụng của axit hoặc kiềm.

3.4.2 Các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền hóa của thủy tinh

Độ bền hóa của thủy tinh phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như: Bản chất của thủy tinh, bản chất của tác nhân ăn mòn, điều kiện ăn mòn...

Ảnh hưởng của mỗi cấu tử đến độ bền hóa của thủy tinh không chỉ do bản chất và lượng nó quyết định mà còn tùy thuộc vào thành cơ bản của thủy tinh. Độ bền hóa không thể tính theo qui tắc cộng.

Nhìn chung các ôxyt kiềm luôn làm giảm độ bền hóa do các silicat kiềm dễ bị thủy phân và hydroxit kiềm sau khi thủy phân hấp thụ mạnh CO_2 và SO_2 trong không khí tạo Na_2CO_3 , Na_2SO_4 tiếp tục gặm mòn thủy tinh. Khi tăng hàm lượng kiềm độ hòa tan của nhiều thủy tinh có thể chuyển từ dạng xâm thực sang dạng bị hòa tan. Ví dụ: Thủy tinh silicat canxinatri có hàm lượng $\text{Na}_2\text{O} > 30\%$ sẽ bị hòa tan trong nước sôi. Ôxyt SiO_2 , ngược lại luôn làm tăng độ bền hóa của thủy tinh

Loại thủy tinh silicat có độ bền hóa tăng lên khi thay thế các cấu tử ôxyt kiềm bằng ôxyt kiềm thổ hoặc khi đưa vào thủy tinh các ôxyt hóa trị 3,4. Vì vậy thủy tinh silicat kiềm nhiều cấu tử bền hóa hơn thủy tinh silicat 2 cấu tử.

Các silicat kềm, beri, cadmi có độ bền nước khá cao; silicat manhê và stronti kém bền hơn, còn silicat chì, bari rất kém bền.

Silicat zircon, các alumosilicat và borosilicate (với $\text{B}_2\text{O}_3 < 12\%$) có độ bền nước rất cao.

Các loại thủy tinh axit có hàm lượng kiềm thấp, kiềm thổ vừa phải có độ bền axit khá cao. Thủy tinh chứa TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 đặc biệt bền axit.

Độ bền kiềm của thủy tinh rất khó nâng cao, nhất là khi môi trường kiềm có nồng độ lớn. Các ôxyt BaO , MgO , TiO_2 , PbO làm giảm độ bền kiềm. Ôxyt Al_2O_3 , đặc biệt là ZrO_2 làm tăng độ bền kiềm.

Như vậy silicat zircon tỏ ra bền vững với nhiều tác nhân hóa học khác nhau (nước, axit, kiềm).

Sự phá hủy thủy tinh mạnh nếu nhiệt độ và áp suất môi trường tăng lên. Nước có tác dụng đặc biệt mạnh ở nhiệt độ lớn hơn 100°C . Tăng áp suất của nồi hấp đến 30-100at nhiều loại thủy tinh bền hóa cũng bị phá hủy.

Độ bền hóa của thủy tinh bị giảm đi nhiều khi bề mặt bị nhiều vết xước, lồi lõm. Thủy tinh được đánh nhẵn bằng lửa có độ bền hóa cao hơn thủy tinh đánh nhẵn bằng cơ học.

Ngoài ra, độ đồng nhất của thủy tinh cũng ảnh hưởng đến độ bền hóa của nó. Thủy tinh được nấu ở nhiệt độ cao, độ đồng nhất tốt có khả năng chống xâm thực lớn hơn các thủy tinh có cùng thành phần nhưng không thật đồng nhất.

3.5 Tính chất cơ học của thủy tinh

3.5.1 Mật độ và thành phần hóa

Thủy tinh có thành phần hóa khác nhau thì có mật độ khác nhau. Mật độ của phần lớn thủy tinh silicat canxinatri xấp xỉ $2,5\text{g}/\text{cm}^3$. Loại thủy tinh thạch anh và thủy tinh kỹ thuật giàu SiO_2 , B_2O_3 như simax, sial, thủy tinh điện chân không có mật độ nhỏ $2,2-2,3\text{g}/\text{cm}^3$. Thủy tinh giàu PbO , BaO có mật độ lớn đến $5-7\text{g}/\text{cm}^3$. Tóm lại $[\text{Si}, \text{B}, \text{P}]$, $[\text{Be}, \text{Al}, \text{Mg}]$ và $[\text{Li}, \text{Na}, \text{K}]$ tác dụng mật độ nhỏ, $[\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}]$ tác dụng mật độ thủy tinh lớn, lớn hơn nữa là Zn , Cd và các nguyên tố nặng như Pb , Ti .

Mật độ của thủy tinh có thể xác định bằng tính toán theo qui tắc cộng từ thành phần hóa.

3.5.2 Các tính chất cơ học khác của thủy tinh

Thủy tinh khác nhau có độ bền nén, kéo, uốn khác nhau và dao động trong một khoảng khá rộng. Độ bền nén dao động từ $3000-12000\text{kG}/\text{cm}^2$. Độ bền kéo và uốn xấp xỉ nhau vì 2 dạng này có liên quan chặt chẽ nhau, thường nhỏ hơn bền nén khoảng 10-15 lần.

Độ chịu va đập của thủy tinh biểu hiện một tính chất rất đặc trưng của nó là tính giòn và được đo bằng công cần thiết để phá hủy 1 đơn vị mẫu thử. Các ôxyt B₂O₃, MgO, Al₂O₃ làm tăng độ chịu va đập của thủy tinh còn các ôxyt khác ít ảnh hưởng .

Độ cứng của thủy tinh dao động từ 5-7 theo thang Mohs và thủy tinh thạch anh là thủy tinh có độ cứng lớn nhất, mềm nhất là thủy tinh giàu PbO.

Các tính chất cơ học này của thủy tinh phụ thuộc mạnh vào trạng thái bề mặt của mẫu thử, hình dạng mẫu, kích thước mẫu, nhiệt độ thí nghiệm và tốc độ tăng tải trọng khi thử. Nói chung độ bền cơ học của thủy tinh theo các nhà nghiên cứu khác nhau thường không giống nhau.

3.6 Tính chất nhiệt của thủy tinh

Thủy tinh là loại vật liệu dẫn nhiệt rất kém, đây là một trong những nguyên nhân gây ra ứng suất phá hủy thủy tinh khi đốt nóng hay làm lạnh đột ngột. Thành phần hóa ảnh hưởng rất ít đến độ dẫn nhiệt. Phần lớn thủy tinh có độ dẫn nhiệt trong khoảng 0,0017-0,0032Cal/cm.s.⁰C ở nhiệt độ thường. Thủy tinh thạch anh có độ dẫn nhiệt tốt nhất, khi thêm các ôxyt khác vào độ dẫn nhiệt sẽ giảm. Ngược với độ dẫn nhiệt, tỉ nhiệt của thủy tinh phụ thuộc vào thành phần hóa và vào nhiệt độ. Trong phạm vi nhiệt độ thường thủy tinh có tỉ nhiệt vào khoảng 0,08-0,25Cal/g.⁰C.

Hệ số giãn nở nhiệt phụ thuộc mạnh vào thành phần hóa và biến đổi trong một phạm vi khá rộng. Thủy tinh thạch anh có hệ số giãn nở nhiệt thấp nhất $\alpha = 5,8.10^{-7}/^{\circ}C$. Các ôxyt kiềm đều làm tăng α lên. Các dụng cụ chịu nhiệt bằng thủy tinh luôn đòi hỏi phải có α nhỏ, còn các loại thủy tinh dùng để chấp nối với nhau và với kim loại thì đòi hỏi phải có α xấp xỉ nhau trong khoảng nhiệt độ thường đến nhiệt độ hấp ử. Nếu không như thế mỗi hàn dễ bị phá hủy bởi tác dụng nhiệt. Có thể xác định α bằng nhiều cách nhưng thông dụng nhất là phương pháp Dilatomet thạch anh.

Một tính chất quan trọng nữa của thủy tinh là độ chịu nhiệt hay độ bền xung nhiệt. Tính chất này phản ánh khả năng chịu đựng của thủy tinh khi nhiệt độ thay đổi đột ngột. Độ chịu nhiệt (Δt) là một tính chất kỹ thuật phức tạp do nhiều tính chất lí học của thủy tinh quyết định như hệ số giãn nở nhiệt, độ đàn hồi, cường độ chịu kéo, độ dẫn nhiệt, tỉ nhiệt. Độ bền nhiệt còn phụ thuộc vào hình dạng cũng như kích thước sản phẩm.

Thông thường độ chịu nhiệt được xác định bằng hiệu số nhiệt độ làm lạnh đột ngột mà thủy tinh không bị phá hủy.

Đặc trưng cho độ chịu nhiệt của thủy tinh cũng có thể dùng hệ số K xác định bằng biểu

thức:
$$K = \frac{p}{\alpha.E} \sqrt{\frac{\lambda}{cd}}$$
 ; p cường độ chịu kéo của thủy tinh ; α hệ số giãn nở nhiệt ; E môđun đàn hồi d mật độ ; c tỉ nhiệt .

Chiều dày của sản phẩm thủy tinh có ảnh hưởng đến độ chịu nhiệt của nó. Chiều dày càng lớn độ chịu nhiệt càng giảm và sản phẩm càng lớn độ bền nhiệt càng kém.

Yếu tố quyết định độ bền nhiệt của thủy tinh là hệ số giãn nở nhiệt. Thạch anh có α nhỏ nhất nên bền nhiệt nhất, sau đó là thủy tinh borosilicate ít kiềm và kém bền nhất là thủy tinh giàu kiềm.

3.7 Tính chất điện của thủy tinh

Ở nhiệt độ thấp thủy tinh không dẫn điện và được sử dụng làm vật liệu cách điện. Ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ mềm thủy tinh trở thành dẫn điện. Vì thế có thể nấu thủy tinh bằng dòng điện.

3.7.1 Độ dẫn điện

Thủy tinh dẫn điện bằng các ion. Vì thế điện trở riêng (ρ) của thủy tinh ngay ở trạng thái nóng chảy cũng lớn hơn vật liệu dẫn điện bằng điện tử. Ở nhiệt độ phòng điện trở riêng của thủy tinh vào khoảng 10¹⁵ Ω cm. Khi chảy lỏng nó giảm xuống còn 10-10² Ω cm, lớn gấp khoảng một triệu lần điện trở kim loại. Do dẫn điện bằng ion nên độ dẫn điện của thủy tinh phụ thuộc vào sự điện ly của các hợp chất trong thủy tinh và độ linh động của các ion trong đó. Tức phụ thuộc vào thành phần

hóa của thủy tinh và vào nhiệt độ. Các ion kiềm có vai trò quan trọng trong việc tải điện. Hàm lượng kiềm càng nhiều độ dẫn điện càng lớn. Các ion kim loại hóa trị 2,3 khó dẫn điện hơn vì chúng liên kết trong thủy tinh bền vững hơn. Nhưng ở nhiệt độ cao thủy tinh nóng chảy thì đến anion $[\text{SiO}_4]^{4-}$ cũng dẫn điện.

Gehlhoft và Thomas đã xác định ảnh hưởng của các ôxyt lên độ dẫn điện của thủy tinh có thể xếp theo thứ tự tăng dần:



Các ôxyt trong ngoặc có ảnh hưởng gần giống nhau. Ảnh hưởng của các ion riêng biệt đến độ dẫn điện được xác định không những bởi bản chất và số lượng mà còn bởi thành phần hóa của thủy tinh chứa các ion đó. Vì thế tính dẫn điện của thủy tinh không thể tính toán theo qui tắc cộng.

Thủy tinh silicat và borat chứa hỗn hợp các loại ion kiềm có độ dẫn điện bé hơn thủy tinh chỉ chứa một loại ion kiềm với hàm lượng tương đương. Cụ thể Lengyel và Boksay đã xác định rằng: Thủy tinh có thành phần $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ở 60°C có điện trở riêng là $10^{8,1} \Omega\text{cm}$ còn thủy tinh $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ có điện trở riêng là $10^{9,1} \Omega\text{cm}$ nhưng hỗn hợp $[\text{Na}, \text{K}]_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ có điện trở riêng là $10^{12,6} \Omega\text{cm}$. Hiện tượng này gọi là hiệu ứng 2 kiềm hay hiệu ứng trung hòa. Hiệu ứng này phụ thuộc vào nhiệt độ: Khi nhiệt độ giảm hiệu ứng tăng. Nó còn phụ thuộc vào hàm lượng R_2O : Hàm lượng R_2O càng cao hiệu ứng càng lớn và phụ thuộc vào bản chất của ôxyt kiềm: Hiệu ứng của liti-kali cao hơn của natri-kali. (ρ điện trở riêng hay điện trở suất liên hệ với điện trở qua biểu thức

$$\rho = \frac{U \cdot S}{I \cdot l} = \frac{R \cdot S}{l} [\Omega\text{cm}] \quad (S \text{ tiết diện vuông góc với hướng dòng điện; } l \text{ khoảng cách giữa 2 điểm đo}$$

điện áp; $\square = 1/\rho$; $U = I \cdot R$). Khi tăng nhiệt độ, độ dẫn điện $[\square]$ của thủy tinh tăng lên. Quan hệ đó được biểu diễn bằng phương trình: $\lg \square = a - b/T$ đối với thủy tinh rắn; $\lg \square = a - b/T^2$ đối với thủy tinh nóng chảy. Trong đó a, b là các hằng số phụ thuộc vào thành phần thủy tinh; T nhiệt độ tuyệt đối.

Nếu cho dòng điện một chiều đi qua thủy tinh nóng chảy sẽ xảy ra hiện tượng điện phân: Các ion kiềm sẽ bị dịch chuyển về catôt, đồng thời kim loại ở anôt sẽ chuyển vào thủy tinh và có thể nhuộm màu. Để tránh hiện tượng điện phân không dùng dòng điện một chiều để nấu thủy tinh. Ngoài độ dẫn điện thể tích ở trên ra, thủy tinh còn có độ dẫn điện bề mặt. Trong môi trường ẩm độ dẫn điện bề mặt còn lớn hơn cả độ dẫn điện thể tích. Trên bề mặt của thủy tinh luôn có một lớp màng ẩm có khả năng hòa tan các cấu tử kiềm và trở thành màng dẫn điện ở nhiệt độ thấp. Độ dẫn điện bề mặt của thủy tinh phụ thuộc trước hết vào hàm lượng kiềm. Các ôxyt Al_2O_3 , B_2O_3 và ZrO_2 làm độ dẫn điện bề mặt giảm đi.

Khi thay thế SiO_2 bằng các ôxyt hóa trị 2 như MgO , CaO , BaO đến 10-15% độ dẫn điện bề mặt giảm đi nhưng nếu thay thế với hàm lượng lớn hơn độ dẫn điện lại tăng lên.

Để tránh sự dẫn điện bề mặt, trên bề mặt thủy tinh có thể tráng một lớp màng kị nước như paraffin hoặc hợp chất silic hữu cơ.

3.7.2 Hằng số điện môi

Thủy tinh có hằng số điện môi lớn nên có thể dùng làm chất điện môi trong các tụ điện. Hằng số điện môi là đại lượng liên quan đến sự phân cực ion, nguyên tử của chất điện môi dưới ảnh hưởng của điện trường bên ngoài. Được định nghĩa là tỉ số giữa điện dung của tụ điện chứa đầy chất điện

môi (thủy tinh) và điện dung của tụ điện chân không cùng kích thước: $\epsilon = \frac{C_x}{C_0}$.

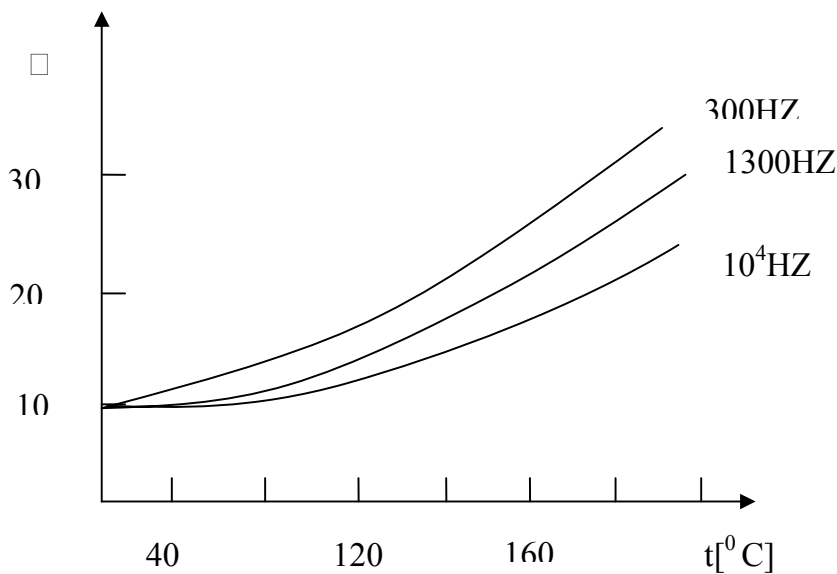
Ở trạng thái bình thường thủy tinh trung hòa về điện nhưng khi đặt trong điện trường sẽ có hiện tượng phân cực điện môi. Các ion, nguyên tử sẽ sắp xếp lại để tạo ra trạng thái cân bằng mới. Nếu hằng số điện môi càng lớn, dung lượng của tụ điện càng cao. Hằng số điện môi phụ thuộc vào nhiệt độ, tần số của điện trường ngoài và thành phần thủy tinh. Hằng số điện môi gần như tỉ lệ thuận

với mật độ của thủy tinh. Thủy tinh nhẹ nhất là thủy tinh thạch anh có $\epsilon = 3,8$; thủy tinh chì có $\epsilon = 10-16$ tùy theo hàm lượng chì chứa trong đó. Thủy tinh thông thường có $\epsilon = 6,5-8$. Các ôxyt kiềm, kiềm thổ, ôxyt kim loại nặng làm tăng hằng số điện môi. Còn ôxyt SiO_2 làm giảm ϵ . Bởi vì trong thủy tinh các ion O^{2-} dễ phân cực nhất, khi đưa các ôxyt biến hình vào thì các anion ôxy không cầu nối xuất hiện nhiều và làm tăng hằng số điện môi. Có thể sắp xếp sự tăng ϵ của kiềm theo thứ tự Li, Na, K; với kiềm thổ: Be, Mg, Ca, Sr, Ba; ôxyt chì có tác dụng tăng ϵ mạnh nhất.

Sự phụ thuộc của ϵ vào thành phần hóa được Appen và Bresker biểu diễn bằng công thức:

$$\epsilon = \frac{1}{100 \sum_{i=1}^n \epsilon_i p_i}; \quad p_i \% \text{ mol}; \quad \epsilon_i \text{ hằng số điện môi của các ôxyt thành phần.}$$

Sự phụ thuộc của hằng số điện môi vào tần số và nhiệt độ có thể biểu diễn bằng đồ thị sau:



Khi nhiệt độ tăng, các ion linh động, dễ phân cực hơn nên ϵ tăng. Tần số điện trường tác dụng tăng thì ϵ giảm vì ở tần số cao các ion không chuyển hướng kịp thời với điện trường.

3..7.3 Độ tổn thất điện môi

Khi cho dòng điện xoay chiều tác động lên chất điện môi, một phần điện năng sẽ mất đi do biến thành nhiệt năng. Sự tổn thất đó gọi là tổn thất điện môi. Độ tổn thất điện môi phụ thuộc vào thành phần thủy tinh và nhiệt độ cũng giống như độ dẫn điện. Độ tổn thất điện môi tăng mạnh nếu thủy tinh chịu tác dụng của điện trường cao tần. Vì thế trong kỹ thuật vô tuyến điện và kỹ thuật tần số cao cần phải dùng những chất cách điện thủy tinh có độ tổn thất điện môi nhỏ.

Độ tổn thất điện môi được đặc trưng bằng giá trị tang của góc chậm pha giữa dòng điện và điện áp tụ điện $\operatorname{tg}\delta = Q/EI$. Trong đó Q công suất được hấp thụ bởi tụ điện, E điện áp đặt trên bản tụ điện, I cường độ dòng xoay chiều

3.7.4 Độ bền điện môi

Là khả năng chịu đựng của thủy tinh không bị phá hủy dưới tác dụng của điện áp cao. Nó được đo bằng tỉ số giữa điện áp xuyên thủng mẫu thử với chiều dày của mẫu nơi bị đánh thủng. Độ bền điện môi hay cường độ điện môi được biểu diễn bằng kv/cm hoặc kv/mm. Nó phụ thuộc vào thành phần thủy tinh và điều kiện đo (nhiệt độ, chiều dày mẫu thử, tần số điện trường, thời gian chịu điện áp).

3.8 Tính chất quang học của thủy tinh

Là vật liệu trong suốt nên thủy tinh dùng trong chiếu sáng và làm các linh kiện quang học. Tính chất quang học của thủy tinh được xác định bởi nhiều loại tia sáng khác nhau: Tia D là vạch vàng trong quang phổ natri có bước sóng $\lambda_D = 5893 \text{ \AA}$, tia C màu đỏ và tia F màu xanh của quang phổ hydro có bước sóng $\lambda_C = 6563 \text{ \AA}$, $\lambda_F = 4861 \text{ \AA}$

3.8.1 Chiết suất và độ tán sắc

Chiết suất của một chất được định nghĩa là tỉ số giữa tốc độ ánh sáng trong chân không (C) và tốc độ trong chất (v): $n = C/v$. Độ lớn của n phụ thuộc vào loại bước sóng ánh sáng ($n = A + \frac{B}{\lambda^2}$) và vào nhiệt độ. Chiết suất của thủy tinh thường được đo bằng tia D và kí hiệu n_D .

Hiện tượng tán sắc khi chiếu ánh sáng qua lăng kính được đặc trưng bằng 3 thông số:

-Hệ số tán sắc trung bình ($n_F - n_C$)

-Hệ số tán sắc riêng ($n_F - n_D$); ($n_D - n_C$)

-Số Abbevo $\gamma = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$

Chiết suất và độ tán sắc phụ thuộc vào thành phần hóa. n_D dao động trong khoảng 1,35 – 2,25. Số $\gamma = 25-100$. Các kim loại nặng như Pb, Ba, Sb làm tăng chiết suất và độ tán sắc. n_D và γ còn phụ thuộc vào chế độ ủ và gia công nhiệt. Thủy tinh tôi có chiết suất nhỏ hơn thủy tinh ủ có cùng thành phần hóa. Sự sai khác này chỉ khoảng 0,004-0,005. Người ta có thể dùng phương pháp gia công nhiệt để điều chỉnh chiết suất và số Abbevo của thủy tinh quang học đến tiêu chuẩn yêu cầu. (*Tán sắc là sự phân tích - bằng lăng kính trong thí nghiệm của Niuton – một chùm ánh sáng phức tạp thành các chùm ánh sáng đơn sắc*)

3.8.2 Sự phản xạ ánh sáng

Khi ánh sáng đi từ môi trường này sang môi trường khác, một phần ánh sáng bị phản xạ ở trên bề mặt phân cách giữa 2 môi trường ngay cả khi 2 môi trường đều trong suốt. Sự phản xạ ánh sáng của thủy tinh được đặc trưng bằng hệ số phản xạ R. Đó là tỉ số giữa cường độ ánh sáng phản xạ I trên bề mặt thủy tinh với cường độ ánh sáng tới I_0 .

$$R = \frac{I}{I_0} 100[\%] \quad . R \text{ tỉ lệ thuận với góc tới của tia sáng. Đối với các tia chiếu vuông góc với bề}$$

mặt thủy tinh có thể biểu diễn R qua chiết suất n:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad ; \text{ Hệ số phản xạ R tăng theo sự tăng của n.}$$

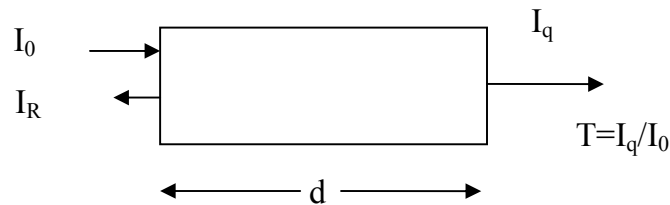
Nếu chùm ánh sáng phải đi qua m mặt thủy tinh liên tiếp thì nó bị phản xạ nhiều lần và lượng ánh sáng đi qua nó sẽ là :

$X = (1-R_1)(1-R_2) \dots (1-R_m)$; Trong đó R_1, R_2, \dots, R_m là hệ số phản xạ của các bề mặt tương ứng.

Trong các hệ thống quang học phức tạp (kính hiển vi, kính thiên văn...) có chứa nhiều thấu kính, lăng kính, sự tổn thất do phản xạ có thể đến 75-80% lượng ánh sáng tới. Khi đó thị trường thường bị tối. Để khắc phục hiện tượng này người ta tìm cách giảm hệ số phản xạ bằng cách phủ lên các chi tiết quang học bằng thủy tinh một màng mỏng có chiều dày bằng $\frac{1}{4}\lambda$ của tia tới và có chiết suất bằng căn bậc 2 chiết suất của thủy tinh. Ngược lại, muốn tăng hệ số phản xạ chỉ việc phủ lên bề mặt thủy tinh lớp màng có chiết suất lớn hơn chiết suất của thủy tinh.

3.8.3 Sự hấp thụ ánh sáng của thủy tinh

Thủy tinh hấp thụ ánh sáng có chọn lọc nên nó có những màu sắc khác nhau. Sự hấp thụ này do một số chất tạo màu trong thủy tinh gây nên. Như vậy thành phần của tia tới truyền qua vật liệu trong suốt sẽ thay đổi phụ thuộc vào những tổn hao do hấp thụ và phản xạ.



Đặc trưng cho sự hấp thụ ánh sáng là hệ số thấu quang T và hệ số hấp thụ K_λ

$T = \frac{I_q}{I_0} 100[\%]$; I_q cường độ ánh sáng qua mẫu thử; I_0 cường độ ánh sáng tới mẫu thử

T và K_λ liên hệ với nhau qua biểu thức : $T = \frac{I_q}{I_0} = e^{-K_\lambda d}$; d chiều dày mẫu; e cơ số của logarit tự nhiên. Trong thủy tinh màu, K_λ tỉ lệ với nồng độ chất gây màu C có trong thủy tinh :

$K_\lambda = K'_\lambda C$; do đó $T = \frac{I_q}{I_0} = e^{-K'_\lambda d} = e^{-D}$; $D = -K'_\lambda C d$; $D = -\ln T = \ln(1/T)$

D là mật độ quang học của thủy tinh. Độ thấu quang hay mật độ quang học của thủy tinh có liên quan đến bước sóng ánh sáng hay loại tia sáng.

Thực tế người ta thấy rằng:

- Với tia tử ngoại: Thủy tinh thạch anh cho qua mạnh nhất. Thủy tinh thường cho qua nhiều hay ít phụ thuộc vào lượng Fe_2O_3 . Ôxyt Fe_2O_3 có tác dụng hấp thụ tia tử ngoại tốt nếu kết hợp với TiO_2 , CeO_2 , V_2O_5 . Thủy tinh không màu chứa PbO , Sb_2O_3 hút tia tử ngoại.

- Với tia hồng ngoại : Thủy tinh thạch anh và thủy tinh chứa nhiều FeO hấp thụ mạnh.

- Với tia rơnghen: Thủy tinh chứa các ôxyt kim loại nặng như PbO hút tốt

- Trong kỹ thuật hạt nhân để hấp thụ neutron dùng thủy tinh chứa CdO và B_2O_3 .

3.8.4 Hiện tượng lưỡng chiết và hiện tượng huỳnh quang

Bình thường thủy tinh là vật thể đẳng hướng quang học nhưng khi có lực cơ học tác dụng hoặc khi trong nó có ứng suất nội (do làm lạnh nhanh hay đốt nóng nhanh), thủy tinh sẽ trở thành vật thể bất đẳng hướng và có tính lưỡng chiết. Khi ứng suất được loại trừ thì tính lưỡng chiết cũng biến mất.

Có nhiều loại thủy tinh khi chịu tác dụng của tia tử ngoại, tia rơnghen hoặc các tia đặc biệt khác có thể phát ra ánh sáng. Hiện tượng phát sáng này gọi là hiện tượng huỳnh quang của thủy tinh. Ví dụ: Thủy tinh uran hấp thụ các tia chậm và ngay lúc đó phát ra ánh sáng màu lục nhạt. Nguồn sáng mất đi thì lập tức sự huỳnh quang cũng chấm dứt. (Nếu nguồn sáng mất đi nhưng hiện tượng

phát sáng còn một lúc lâu sau thì gọi là hiện tượng lân quang). Thực chất của hiện tượng huỳnh quang là ánh sáng đập vào thủy tinh và tương tác với electron của phân tử chất gây huỳnh quang và làm chúng ở trạng thái kích thích (chúng nhảy lên mức năng lượng cao hơn). Khi các electron này nhảy về quỹ đạo cũ sẽ phát ra năng lượng dưới dạng huỳnh quang.

Sự phát huỳnh quang của thủy tinh phụ thuộc vào bước sóng ánh sáng chiếu vào nó và thành phần hóa của thủy tinh . Trong thủy tinh có một số nguyên tố có hoạt tính huỳnh quang như: U, Se, Mn, Cu, Pb...Hiện tượng huỳnh quang có ý nghĩa trong việc chế tạo các thiết bị như tivi, ra đa , các dụng cụ đo lường...

Chương 4: Nguyên vật liệu và phối liệu

4.1 Sự phân nhóm các nguyên liệu

Nguyên liệu dùng sản xuất thủy tinh chia làm 2 nhóm: Nhóm nguyên liệu chính và nhóm nguyên liệu phụ. Nhóm nguyên liệu chính gồm các hợp chất thiên nhiên hoặc nhân tạo có khả năng cung cấp cho thủy tinh các ôxyt kiềm, kiềm thổ, ôxyt axit. Đó là những thành phần cơ bản để tạo ra các loại thủy tinh đang được sử dụng rộng rãi trong thực tế.

Nhóm nguyên liệu phụ gồm các hợp chất hóa học cho vào thủy tinh với mục đích tạo cho thủy tinh những tính chất đặc trưng hay tạo những điều kiện cần thiết cho công nghệ như chất nhuộm màu, chất gây đục, chất khử bọt ...

Thông thường lượng nguyên liệu phụ trong phối liệu nhỏ hơn so với lượng nguyên liệu chính rất nhiều. Nhưng những năm gần đây nhiều loại thủy tinh đặc biệt ra đời làm việc phân chia nguyên liệu để nấu thủy tinh thành các nhóm chính phụ phần nào có tính chất qui ước. Nhiều nguyên liệu là phụ khi nấu thủy tinh thông thường nhưng khi nấu thủy tinh đặc biệt nó trở thành chính. Ví dụ: Muối của axit photphoric cung cấp P_2O_5 làm chất gây đục cho thủy tinh thông thường nhưng lại là nguyên liệu chủ yếu để nấu các loại thủy tinh photphat đặc biệt có khả năng chịu tác dụng phá hủy của axit HF.

Thực tế để nấu thủy tinh người ta thường sử dụng các loại nguyên liệu : Cát, đá vôi, trường thạch, đolômit, xô đa, bo rat... và trong nhiều trường hợp có cả các ôxyt tinh khiết.

4.2 Nhóm nguyên liệu chính

4.2.1 Nguyên liệu cung cấp ôxyt axit

Nguyên liệu cung cấp SiO_2

SiO_2 là ôxyt tạo thủy tinh. Do có sự hình thành và liên kết của các tứ diện $[SiO_4]$ với nhau mà khung thủy tinh cơ bản được hình thành. Nó là thành phần chủ yếu của đa số các thủy tinh công nghiệp thông thường. Nó cung cấp cho thủy tinh độ bền cơ, bền nhiệt, bền hóa.

Thủy tinh công nghiệp thông thường chứa từ 50-80% SiO_2 . Trong thiên nhiên thường gặp SiO_2 dưới dạng tinh thể như cát thạch anh, quãczit , pha lê thiên nhiên; các dạng vô định hình như opal($SiO_2.nH_2O$), trê pen, diatomit. Để nấu thủy tinh người ta sử dụng cát thạch anh.

Cát thạch anh thường lẫn nhiều tạp chất. Có những tạp chất vô hại như Al_2O_3 , CaO, MgO, K_2O , Na_2O . Còn những tạp chất có hại chúng nhuộm màu, chúng làm giảm độ thấu quang của thủy tinh như ôxyt sắt, TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 ... và các hợp chất hữu cơ ...

Yêu cầu cơ bản đối với thành phần hóa của cát là hàm lượng SiO_2 phải rất cao, lượng tạp chất, đặc biệt là sắt phải rất nhỏ.

Theo Beyersdorfer lượng ôxyt sắt cho phép trong cát như sau:

Ôxyt TiO_2 và MnO_2 ít không gây màu nhưng khoảng 0,01-0.3% sẽ làm thủy tinh có màu vàng. Ôxyt Crôm rất hiếm thấy trong thành phần cát nhưng ôxyt này gây màu rất mạnh. Lượng Cr_2O_3 khoảng 0,003% trong cát đủ gây thủy tinh màu vàng xanh.

Các hợp chất hữu cơ trong cát phải thật ít, đặc biệt là cac bon. Khi nấu thủy tinh chì, các bon sẽ khử $Pb^{2+} \rightarrow Pb$ gây màu thủy tinh.

Kích thước hạt cát và thành phần hạt có ảnh hưởng rất nhiều đến tốc độ nấu và sự hình thành khuyết tật của thủy tinh. Cát thạch anh tự nhiên có kích thước hạt từ 0,1-2mm rất khó nấu hoặc nấu không

		Loại thủy tinh	% ôxyt sắt	hoàn toàn.
Hạt nhỏ	Thủy tinh quang học và loại cho tia cực tím		0,01	nấu dễ và
nhanh	qua			nhưng cỡ
hạt phải	Thủy tinh pha lê		0,015-0,02	đồng đều.
Cỡ hạt	Thủy tinh tấm		0,1-0,2	không
đồng đều	Thủy tinh không màu (dày- mỏng)		0,3-0,5	thì quá
trình hòa	Thủy tinh bao bì màu xanh		0,5-4	tan cũng
không				đồng đều ,

dễ gây bọt, vân, sa thạch. Cát quá nhỏ có nhược điểm dễ bay bụi và hay lẫn tạp chất sắt. Cỡ hạt thích hợp cho lò nôi là 0,1-0,3mm; cho lò bễ là 0,1-0,5mm. Ngoài ra hình dạng hạt cát cũng ảnh hưởng đến chất lượng thủy tinh. Hạt tròn khó nấu hơn hạt sắc cạnh và khi di chuyển phối liệu dễ bị phân lớp.

Nguyên liệu cung cấp B_2O_3

B_2O_3 là ôxyt tạo thủy tinh, nó cung cấp cho thủy tinh độ bền cơ, bền nhiệt, bền hóa. Ở nhiệt độ cao B_2O_3 làm giảm sức căng bề mặt và độ nhớt thuận lợi cho quá trình khử bọt. B_2O_3 được dùng với 2 mục đích:- B_2O_3 là một trong những thành phần chính của thủy tinh. Đó là các loại thủy tinh borosilicat làm các thiết bị chịu nhiệt, các dụng cụ quang học.

B_2O_3 là chất tăng nhanh quá trình nấu. Thường dùng ~ 1% B_2O_3 được cung cấp từ nhiều nguyên liệu khác nhau :Từ axit boric H_3BO_3 (56,45% B_2O_3 và 43,55% H_2O). H_3BO_3 dạng vảy hoặc dạng tinh thể bé không màu, dễ bay hơi và dễ tan trong nước, hơi độc. Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ dễ tan trong nước, cung cấp cho thủy tinh đồng thời 2 ôxyt B_2O_3 và Na_2O .

B_2O_3 bay hơi cùng với hơi nước trong khí thải nên khi nấu phối liệu có chứa hợp chất của Bor phải tính độ tổn thất. Phối liệu thủy tinh thông thường bay hơi khoảng 3-5% B_2O_3 . Thủy tinh quang học mất 5-8% B_2O_3 . Thủy tinh Borosilicat mất 10-12% B_2O_3 . Lượng B_2O_3 bay hơi sẽ ăn mòn vật liệu chịu lửa.

Nguyên liệu cung cấp Al_2O_3

Al_2O_3 có ảnh hưởng nhất định đến nhiều tính chất của thủy tinh :

- Giảm vận tốc và khả năng kết tinh.
- Có ảnh hưởng thuận lợi đến biến thiên độ nhớt theo nhiệt độ .

- Tăng độ bền cơ bền hóa.
- Với một lượng nhỏ ($\leq 5\%$) sẽ làm cho quá trình nấu thuận lợi.

Nguyên liệu hay dùng là trường thạch. Để sản xuất thủy tinh alumosilicat, alumoborosilicat và các sản phẩm thủy tinh khác có hàm lượng Al_2O_3 lớn hơn 5% người ta dùng ôxyt nhôm kỹ thuật ($>99\% Al_2O_3$) hoặc hydrat nhôm $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

4.2.2 Nguyên liệu cung cấp ôxyt kiềm

Nguyên liệu cung cấp Na_2O

Cùng với SiO_2 , Na_2O là thành phần quan trọng nhất của thủy tinh công nghiệp. Đưa Na_2O vào hầu hết các tính chất của thủy tinh như tính chất cơ học, hóa học ... đều giảm đi. Tuy vậy tác dụng quan trọng của Na_2O là ở chỗ nó giải quyết được nhiều khó khăn có tính chất công nghệ như hạ thấp nhiệt độ nấu, tăng tốc độ hòa tan các hạt cát, tăng tốc độ khử bọt do hạ thấp độ nhớt của thủy tinh. Nguyên liệu chủ yếu cung cấp Na_2O là xô đa và sulfat natri.

- Xô đa có 2 loại. Xô đa kết tinh ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) và xô đa khan Na_2CO_3 (nóng chảy ở $850^\circ C$). Khi đốt nóng xô đa khan phân hủy thành Na_2O và khí CO_2 tương ứng với 58,5% và 41,5%. Trong thực tế người ta dùng xô đa khan để nấu thủy tinh. Xô đa ngâm nước không thích hợp vì khi nấu tạo nhiều bọt. Xô đa rất dễ hút ẩm, phải bảo đảm nơi khô ráo thoáng gió.

- Sulfat natri Na_2SO_4 được dùng chủ yếu ở dạng khan (nóng chảy ở $884^\circ C$, bắt đầu phân hủy ở $1200-1220^\circ C$). Trong thành phần của nó chứa 43,7% Na_2O và 56,3% SO_3 . Khi dùng sulfat natri để nấu thủy tinh cần phải dùng các bon làm chất khử để tạo điều kiện phân hủy Na_2SO_4 thành dạng sulfua dễ phản ứng hơn. Các bon đưa vào dưới dạng than cốc, than gỗ, vỏ bào, mùn cưa... Theo lý thuyết để khử Na_2SO_4 cần 4,22% các bon, trong thực tế cần 5-7% các bon so với lượng Na_2SO_4 .

So sánh việc sử dụng xô đa và sulfat natri cung cấp Na_2O cho thủy tinh ta thấy: Nấu thủy tinh từ phối liệu xô đa đơn giản và kinh tế hơn. Khi dùng một lượng như nhau thì xô đa cung cấp Na_2O nhiều hơn sulfat nên giảm được kho bảo quản, giảm chi phí vận chuyển và gia công nguyên liệu. Mặt khác dùng xô đa thì không cần dùng chất khử. Khi dùng sulfat, lượng chất khử đưa vào đòi hỏi phải được điều chỉnh định lượng chính xác. Nếu thừa chất khử thủy tinh bị nhuộm màu vàng nâu, còn thiếu chất khử sẽ xuất hiện lớp sulfat nóng chảy phá hủy vật liệu chịu lửa xây lò và gây khuyết tật thủy tinh. Một nhược điểm nữa của sulfat là phản ứng giữa SiO_2 và Na_2SO_4 xảy ra ở nhiệt độ cao hơn, do đó lò nấu chóng hỏng hơn và tốn nhiều nhiên liệu hơn. Vì vậy người ta dùng xô đa để nấu thủy tinh còn sulfat chỉ được dùng với lượng nhỏ ($<5\%$) làm chất khử bọt, chất tăng nhanh quá trình nấu. Chỉ trong những điều kiện đặc biệt nào đấy, một số nhà máy thủy tinh mới dùng Na_2SO_4 làm nguyên liệu cung cấp Na_2O .

- $NaCl$ (muối từ nước biển hay muối mỏ) nóng chảy ở $801^\circ C$, sôi ở $1439^\circ C$, bay hơi mạnh ở $1000^\circ C$. Dùng lượng lớn làm chậm quá trình nấu

- $NaNO_3$ đắt hơn xô đa, ăn mòn VLCL

$NaCl$, $NaNO_3$ được dùng với hàm lượng nhỏ có tác dụng tăng nhanh quá trình nấu, quá trình khử bọt.

Nguyên liệu cung cấp K_2O

Tác dụng của K_2O giống như Na_2O nhưng tốt hơn. K_2O làm giảm khả năng kết tinh của thủy tinh, làm cho thủy tinh ánh hơn và sắc thái đẹp hơn. K_2O được dùng để sản xuất các loại thủy tinh cao cấp như thủy tinh quang học, thủy tinh màu và pha lê.

Nguyên liệu cung cấp K_2O chủ yếu là pôtat khan K_2CO_3 chứa 68,2% K_2O và 31,8% CO_2 . Pôtat đắt gấp 3 lần xô đa và hút ẩm mạnh.

Nguyên liệu cung cấp Li_2O

Li_2O cho vào phối liệu dưới dạng cacbonat Li_2CO_3 (nóng chảy ở $618^\circ C$) hoặc các khoáng thiên nhiên chủ yếu là lepidolit $Li \cdot KF \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ và spôdumen $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$.

Li_2O ít được sử dụng để nấu thủy tinh thông thường. Chỉ dùng trong sản xuất thủy tinh quang học, thủy tinh mờ đặc biệt và vật liệu đa tinh thể.

Muối liti làm tăng nhanh quá trình nấu, tạo pha lỏng sớm và hạ nhiệt độ nấu thủy tinh. Li_2O làm tăng độ bền hóa, giảm hệ số giãn nở nhiệt của thủy tinh. Li_2O làm giảm độ nhớt của thủy tinh nhiều hơn các ôxyt kim loại kiềm khác.

4.2.3 Nguyên liệu cung cấp ôxyt kèm thô

Nguyên liệu cung cấp CaO

CaO là một trong những thành phần cơ bản của thủy tinh. Nó giúp cho quá trình nấu và khử bọt thêm dễ, làm cho thủy tinh chịu được tác dụng hóa học. Nhưng lượng CaO nhiều làm cho thủy tinh dễ kết tinh, giòn, sản phẩm đòi hỏi nhiệt độ hấp ủ cao. Ở nhiệt độ thấp CaO làm giảm độ nhớt của thủy tinh còn ở nhiệt độ cao thì ảnh hưởng của nó rất phức tạp; khi lượng CaO đến 10% thì làm giảm độ nhớt nhưng nếu tăng tiếp sẽ ngược lại. Tăng hàm lượng CaO sẽ tăng độ bóng của thủy tinh. Hàm lượng CaO trong thủy tinh dao động trong khoảng xác định. Với thủy tinh natricanxi thông thường không thấp hơn 6%; thủy tinh bao bì chai lọ chứa từ 7-10%; Kính cửa chứa 10-15%; kính làm gương chứa 12-16%.

CaO đưa vào thủy tinh dưới dạng đá vôi hoặc đá phấn. Theo qui định chung đá vôi hoặc đá phấn dùng nấu thủy tinh phải có thành phần hóa cố định, lượng tạp chất tối thiểu, đặc biệt là ôxyt sắt. Để nấu thủy tinh cao cấp cho phép chứa đến 0,03% Fe_2O_3 còn với thủy tinh kỹ thuật, thủy tinh tấm là 0,2%

Nguyên liệu cung cấp MgO

Để cung cấp MgO các nhà máy thủy tinh thường sử dụng đolômit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Chất lượng đolômit và khả năng sử dụng nó để nấu thủy tinh do hàm lượng MgO quyết định. Theo điều kiện kỹ thuật đolômit dùng nấu thủy tinh phải có hàm lượng MgO > 19% ; CaO > 30% ; $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,15\%$; lượng cặn không tan < 2%.

Lượng MgO đưa vào đến 5% sẽ giúp phối liệu nóng chảy dễ hơn, giảm khả năng kết tinh của thủy tinh, làm thủy tinh “dài” hơn, hấp ủ dễ hơn và ở nhiệt độ thấp hơn so với thủy tinh chỉ chứa CaO. Thủy tinh manhê nhẹ hơn thủy tinh canxi, điều đó có ý nghĩa trong sản xuất thủy tinh bao bì. MgO cho hệ số giãn nở nhiệt nhỏ nhất trong các loại kiềm thổ nhưng độ bền hóa không cao. Nếu tăng MgO > 5% độ bền hóa tăng thì các ưu điểm trên không còn nữa. Vì vậy giới hạn dùng MgO chỉ đến 5%.

Nguyên liệu cung cấp BaO

BaO làm thủy tinh ánh đẹp, tăng trọng lượng riêng, tăng chiết suất. BaO được dùng trong sản xuất thủy tinh có tính điện môi cao, thủy tinh là bát đĩa cao cấp. Với hàm lượng nhỏ (0,2-0,5%) nó là chất rút ngắn quá trình nấu.

Nguyên liệu cung cấp BaO chủ yếu là BaCO_3 . Cacbonat bari cung cấp cho thủy tinh 77,7% BaO và 22,3% CO_2 . Trong thiên nhiên BaCO_3 tồn tại dưới dạng khoáng Viterit. Khoáng này phân hủy ở nhiệt độ cao hơn (1350°C) các cacbonat kiềm thổ khác.

BaSO_4 rất ít được dùng vì nó rất khó phân hủy. Thường dùng là chất khử bọt (lượng dùng 0,2-0,5% BaO). Muốn đưa BaSO_4 vào thủy tinh với lượng lớn hơn 5% thì phải dùng chất khử cacbon (4-7%) giống như khi dùng sulfat natri. Khi không có chất khử kèm theo, BaSO_4 dễ gây đục và tạo bọt bẩn.

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ chủ yếu dùng để nấu thủy tinh quang học. Nó là chất khử bọt và ôxy hóa thay cho Nitrat kiềm. Ưu điểm của $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ là phân hủy ở nhiệt độ cao hơn nitrat kiềm nên tác dụng khử bọt và ôxy hóa lớn hơn, mặc khác BaO làm tăng một số tính chất của thủy tinh.

Nguyên liệu cung cấp PbO

- PbO được điều chế bằng cách nấu chảy chì kim loại trong môi trường oxy hóa, thường hay lẫn chì kim loại.
- Minium Pb_3O_4 được điều chế bằng cách oxy hóa PbO trong lò nhiệt độ 360-380⁰C.

Pb_3O_4 được sử dụng rộng rãi hơn PbO vì Pb_3O_4 không lẫn chì kim loại. Mặc khác oxy phân hủy từ Pb_3O_4 lại có tác dụng khử bọt. Khi nấu thủy tinh chỉ phải duy trì môi trường oxy hóa để tránh hiện tượng khử PbO thành chì kim loại

Thủy tinh chì dễ nấu, dễ khử bọt. Các sản phẩm thủy tinh chứa chì có trọng lượng riêng lớn, chiết suất cao, ánh đẹp, dễ mài và đánh nhẵn nhưng kém bền hóa và gây độc cho người nấu. Oxyt chì được dùng để sản xuất thủy tinh quang học, thủy tinh pha lê, thủy tinh bát đĩa cao cấp, ngọc thạch nhân tạo.

Nguyên liệu cung cấp ZnO

Oxyt kẽm ZnO được sử dụng trước tiên cho thủy tinh kỹ thuật và thủy tinh đặc biệt.

ZnO làm giảm hệ số giãn nở nhiệt, tăng độ bền hoá, bền nhiệt của thủy tinh. Khi nấu thủy tinh màu đỏ dùng chất nhuộm màu là selen và CdS thì phải cần đến ZnO vì thiếu ZnO sẽ không đạt màu. Trong sản xuất thủy tinh đục thì ZnO cũng làm tăng độ trắng, tăng độ thấu quang hơn khi chỉ dùng CaO. Trong sản xuất pha lê, môi trường nấu oxy hóa, một lượng nhỏ ZnO sẽ giúp khử màu vàng của lưu huỳnh từ phối liệu và khói lò do nó tạo với S phức chất không màu.

Nguyên liệu thường dùng là ZnO.

4.3 Nhóm nguyên liệu phụ

4.3.1 Chất nhuộm màu: Thủy tinh màu được biết đến từ lâu đời. Để nhuộm màu thủy tinh người ta sử dụng các loại chất nhuộm màu khác nhau: Các oxyt và muối kim loại, hợp chất của lưu huỳnh và cả các nguyên tố hiếm. Để đạt được màu mong muốn không phải dễ mà phải xem xét cùng lúc nhiều yếu tố:

- Thành phần thủy tinh cơ sở
- Loại và nồng độ chất tạo màu
- Ảnh hưởng lẫn nhau giữa các chất tạo màu
- Điều kiện nấu
- Sự gia nhiệt nếu có

Theo kích thước chất nhuộm màu tồn tại trong thủy tinh có thể chia chúng làm 3 loại :

- Chất nhuộm màu ion
- Chất nhuộm màu phân tử
- Chất nhuộm màu khuếch tán keo

1/ Chất nhuộm màu ion: Tồn tại trong thủy tinh dưới dạng các ion, kích thước rất bé (<10 Å⁰). Đó là các ion của các nguyên tố chuyển tiếp như: Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, hay các nguyên tố hiếm như Ce, Nd, Dy, Pr. Màu hình thành ngay sau khi nấu và không bị thay đổi trong quá trình gia công nhiệt.

Hợp chất mangan:

Mn^{3+} nhuộm thủy tinh thành màu tím đến tím đỏ. Lượng sắt lẫn vào sẽ kết hợp với Mn_2O_3 cho màu từ nâu đến đen.

Mn^{2+} chỉ cho màu vàng yếu hay nâu nhạt trong thủy tinh nên thường coi như không gây màu mà nó trách nhiệm về việc phát huỳnh quang. Do vậy trong quá trình sản xuất phải duy trì môi trường nấu là oxy hóa để đẩy cân bằng 2 loại ion này về phía Mn^{3+} . Nếu môi trường nấu là môi trường khử, nhiệt độ nấu cao, thủy tinh cơ sở mang tính axit thì sẽ mất màu tím vì Mn^{3+} chuyển sang Mn^{2+} .

Thủy tinh màu tím với chất gây màu là mangan có thuận lợi khi nấu và khử bọt vì mangan tác dụng hạ độ nhớt, hạ nhiệt độ đường lỏng và giảm vận tốc kết tinh.

Đối với thủy tinh giàu kiềm tạo màu thuận lợi hơn. Thủy tinh kali cho màu tím ánh xanh sạch. Thủy tinh natri cho màu tím ánh đỏ. Với các ôxyt kim loại hóa trị 2 chúng tác dụng không như nhau, sự thuận lợi do chúng ảnh hưởng đến màu của mangan xếp theo thứ tự giảm dần: PbO-ZnO-CaO-MgO. Ưu điểm nhất là thủy tinh chì kali. Để có màu tím mangan với thủy tinh chì kali có thể chỉ dùng 1/2 lượng MnO₂ so với thủy tinh natricanxi. Màu của mangan sẽ giảm đi nếu có mặt As₂O₃, Sb₂O₃. Nếu có sắt màu mangan sẽ có ánh nâu rất xấu.

Nguyên liệu hay dùng : MnO₂, KMnO₄ . Lượng dùng: 2-3kg/100kg cát cho màu tím sáng. 4-7kg/100kg cát cho màu tím trung bình đến tím đậm. Nếu cho thêm 1 ít CoO (vài gam trên 100 kg cát) sẽ đạt màu tím có ánh xanh đẹp .

Crôm

Tùy theo thành phần thủy tinh cơ sở và chế độ nấu mà crôm cho màu xanh lá cây, vàng xanh, vàng. Trong thủy tinh Crôm thường tồn tại dưới 2 dạng: Cr⁶⁺ và Cr³⁺. Cr⁶⁺ cho màu vàng, Cr³⁺ cho màu xanh. Thủy tinh có Crôm nhuộm màu sẽ thay đổi màu theo bề dày. Ví dụ: Ở bề dày này thủy tinh có màu xanh còn khi tăng gấp đôi và nhìn ngang qua thấy có màu đỏ. Vì vậy không dùng thủy tinh nhuộm màu bằng Crôm làm đèn tín hiệu.

Để đưa Crôm vào thủy tinh người ta thường dùng K₂Cr₂O₇ hoặc BaCrO₄. Hợp chất Crôm hòa tan trong thủy tinh có hạn chế. Nếu lượng Cr₂O₃ > 2% trong thủy tinh sẽ kết tinh các tinh thể Cr₂O₃ dạng đĩa nhỏ ánh lục tối.

Sắt

Fe₂O₃, FeO, Fe₃O₄ nhuộm thủy tinh thành nhiều màu khác nhau.

Ôxyt sắt từ Fe₃O₄ nhuộm thủy tinh màu lục xám. Nó có nghĩa quan trọng trong sản xuất thủy tinh bảo vệ mắt chống các tia bức xạ không trong thấy.

Fe₂O₃ gây màu vàng đến hung . Khi có lẫn cacbon và lưu huỳnh thủy tinh sẽ có màu từ cam đến nâu, hấp thụ tia cực tím. Sự hấp thụ ánh sáng của thủy tinh chứa Fe₂O₃ không chỉ phụ thuộc vào nồng độ của sắt mà còn vào sự cân bằng giữa 2 tâm màu có số phối trí khác nhau: [FeO₄] <=> [FeO₆]. Ion Fe³⁺ có thể tham dự trong cấu trúc của thủy tinh theo 2 cách, nó có thể là chất tạo hệ cũng như là chất biến hệ. Khi là chất tạo hệ nó tạo ra nhóm [FeO₄] tương đương với các tứ diện [SiO₄] . Khi là chất biến hệ nó là những cation lấp đầy các lỗ trống xen kẽ của hệ [SiO₄], ở đó nó được nhiều ôxy bao quanh hơn, có thể là 6 hay nhiều hơn nữa. Dưới hình thức bao quanh như vậy trong thủy tinh Fe³⁺ thực tế không gây màu (hồng nhạt) . Trong khi, khi số phối trí bằng 4 nó hấp thụ mạnh vùng cực tím trải rộng đến xanh dương nên cho màu vàng nâu. Ôxyt sắt 3 ở dạng [FeO₆] có thể sinh màu hồng đỏ đậm trong một vài trạng khoáng và hồng ngọc nhưng chỉ là màu hồng nhạt trong dung dịch lỏng hay thủy tinh .

Fe₂O₃ giống như Al₂O₃ không tự nó tạo nhóm [FeO₄] hoặc kết hợp với SiO₂ bởi nó không phải là ôxyt tạo thủy tinh . Khi nằm trong thủy tinh nó lấy thêm ôxy của ôxyt kiềm , kiềm thổ. Cho nên việc tạo nhóm [FeO₄] là phụ thuộc vào thành phần hóa của thủy tinh gốc, đặc biệt vào kích thước và thế năng ion của các ion biến hệ.

FeO lâu nay được coi là nguyên nhân gây màu xanh cho thủy tinh, cho men khi nấu thủy tinh trong môi trường khử. Nhưng dần dần người ta thấy một vài thủy tinh gốc chứa Fe²⁺ không màu, đặc biệt là những photphat và borophotphat. Qua nhiều kiểm chứng thì thấy rằng riêng Fe²⁺ không gây màu nhưng chỉ cần có mặt Fe³⁺ là gây màu xanh dương. Mà trong thủy tinh luôn tồn tại cả 2 dạng Fe³⁺ và Fe²⁺. Màu xanh mạnh hơn màu của Fe³⁺ nhiều . Trong thủy tinh trong mọi điều kiện Fe²⁺ luôn đóng vai trò của chất biến hệ.

Màu do sắt gây ra trong thủy tinh, trong men sứ, trong men tráng kim loại thường xấu nên người ta phải ngăn chặn hiệu ứng này của sắt. Phương pháp hiệu quả và tốt đẹp nhất là dùng nguyên

liệu gần như không có sắt. Tuy nhiên điều đó khó có trong thực tế, vì vậy người ta tìm cách khử sắt theo 2 phương pháp: Khử màu hóa học và khử màu vật lý.

Hợp chất coban

Khi Co^{2+} ở vị trí tạo hệ trong cấu trúc, nghĩa là có 4 ôxy quay quanh tạo $[\text{CoO}_4]$ thì cho màu xanh dương. Khi nó ở vị trí biến hệ, nghĩa là có số phối trí bằng 6 thì cho màu hồng. Ở 2 trạng thái này coban không chỉ cho màu khác nhau mà cường độ màu cũng khác nhau. Tâm màu xanh dương gây màu mạnh đến nỗi cứ có một lượng nhỏ nhóm $[\text{CoO}_4]$ trong thủy tinh thì màu hồng của phức $[\text{CoO}_6]$ bị che lấp.

Khi ở vị trí biến hệ, Co^{2+} chiếm chỗ của Na^+ , Ca^{2+} . Vai trò của nó như kiềm. Để chiếm vị trí tạo hệ cần phải có ôxyt kiềm trong thủy tinh silicat hay borat để chúng cung cấp ôxy cần thiết tạo những $[\text{CoO}_4]$. K_2O tác dụng mạnh hơn Na_2O và Na_2O mạnh hơn Li_2O vì bán kính lớn hơn và thế năng thấp.

Trong thủy tinh hay trong men sứ, men tráng kim loại ta hay gặp Coban cho màu xanh dương gọi là xanh Coban. Màu của Coban bền, không phụ thuộc vào chế độ nấu. Để có màu hơi xanh chỉ cần dùng 0,002% CoO , để có màu xanh đậm cần dùng 0,1 – 1%.

Nguyên liệu cung cấp CoO : Co_3O_4 , Co_2O_3 , CoO . Dùng chung với muối Crôm và đồng có thể cho một dải màu xanh khá rộng.

Niken

Màu của niken không phụ thuộc vào điều kiện nấu mà phụ thuộc vào thành phần thủy tinh cơ sở. Trước tiên là vào loại và lượng ôxyt kiềm. Thủy tinh kali, niken cho màu tím còn thủy tinh natri cho màu nâu vàng.

NiO từ lâu được coi là chất khử màu, nó được sử dụng khử màu phalê hệ $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ rất thành công. Niken còn khử màu tốt cho phalê hệ $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ nhưng sẽ tác dụng xấu khi khử màu phalê hệ $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Dùng NiO kết hợp các ôxyt khác như Fe_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 tạo các hệ màu $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{NiO}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{NiO}-\text{CoO}$ để sản xuất thủy tinh màu khói hay dùng làm kính bảo vệ mắt trước các bức xạ mạnh (trong hệ màu này chỉ được một ôxyt thay đổi hóa trị theo điều kiện nấu)

Người ta nghiên cứu nhiều về sự phát màu của niken và thấy rằng: Niken đưa vào thủy tinh sẽ tạo ra 2 loại tâm màu, cả 2 đều chứa Ni^{2+} nhưng khác nhau về số ôxy bao quanh. Ni^{2+} có số phối trí 4 chiếm vị trí tạo hệ - vị trí của Si – cho màu tím và Ni^{2+} có số phối trí 6 thì chiếm vị trí biến hệ - vị trí của kiềm- cho màu vàng. Giữa 2 tâm màu một cân bằng được thiết lập tùy thuộc vào nhiệt độ, thành phần thủy tinh gốc và lịch sử nhiệt. Khi gia tăng nhiệt độ, số ôxy bao quanh giảm và tâm màu vàng đổi thành tâm màu tím, điều này có nghĩa là Ni^{2+} có nhiều khả năng tạo thành nhóm $[\text{NiO}_4]$ giống như một phần của hệ $[\text{SiO}_4]$. Quá trình này thuận nghịch nhưng sự sắp xếp nguyên tử thì cần có thời gian nên nếu làm lạnh thủy tinh đủ nhanh thì trạng thái cân bằng ở nhiệt độ cao vẫn còn được giữ lại.

Ảnh hưởng của thành phần hóa thủy tinh gốc lên màu sắc của niken có thể giải thích trên cơ sở sự tranh chiếm ôxy của các cation. Trong loạt silicat Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ; ion Ni^{2+} thay đổi số phối trí từ 6 sang 4 dễ dàng nhất ở silicat Rubidi rồi đến silicat kali. Do Rb^+ có bán kính lớn, tác dụng lực hút yếu nên Ni^{2+} có nhiều khả năng lấy ôxy để thành lập $[\text{NiO}_4]$. Khi kích thước ion kiềm giảm và thế năng của chúng tăng lên thì niken gặp khó khăn trong việc giữ vị trí tạo hệ của mình. Từ một tâm màu của phức phối trí 4 nó chuyển sang vị trí biến hệ, tách các ôxy bao quanh một khoảng xa hơn. Sau cùng trong thủy tinh liti không hề thấy có một nhóm $[\text{NiO}_4]$ nào cả.

Nồng độ niken tăng cũng làm dịch chuyển cân bằng sang tâm màu tím.

Màu của đồng

CuO cho thủy tinh màu xanh da trời ánh xanh non gọi là màu akvamarin. Màu này khác với màu tạo bởi Coban. Thủy tinh nhuộm màu bởi coban cho qua không chỉ tia tím, tia xanh mà cả tia đỏ, do vậy kết quả cho màu xanh ánh tím. Thủy tinh nhuộm màu bởi Cu^{2+} cho qua tốt tia xanh nước biển, xanh lá cây, hấp thụ tốt tia vàng tia cam mà đặc biệt là tia đỏ cho nên akvamarin là màu giữa xanh nước biển và xanh lá cây.

Trong thủy tinh sẽ tồn tại cân bằng giữa 2 loại Cu^{2+} và Cu^+ . Cân bằng này chịu ảnh hưởng của hàng loạt yếu tố, trước tiên là điều kiện nấu và thành phần thủy tinh cơ sở. Các hợp chất mangan và crôm có tác dụng oxy hóa tạo màu akvamarin của Cu^{2+} , ngược lại tác dụng khử của oxyt sắt, asen, antimoan, lưu huỳnh và hợp chất hữu cơ làm giảm màu akvamarin. Thủy tinh cơ sở là thủy tinh natri cho màu thâm hơn còn thủy tinh kali cho màu xanh non hơn. Trong dãy các oxyt CaO-BaO-PbO-ZnO- B_2O_3 có tác dụng hướng xanh non theo chiều đến B_2O_3 . Cường độ màu của đồng yếu. Để đạt được cường độ màu như ở coban thì phải dùng lượng đồng nhiều gấp 30 lần. Để nấu màu akvamarin dùng 0,5-1,5 kg CuO/100kg cát. Để có được màu xanh skalice (màu của muối sulfat đồng ngâm 5 phân tử nước) phải dùng đến 1-2kg CuO/100kg cát.

Công nghệ nấu thủy tinh màu akvamarin hơi khó, nhiệt độ nấu phải cao, công đoạn khử bọt và đồng nhất khó khăn, khó loại trừ các bọt nhỏ. Nên dùng thêm 0,2-0,4% MnO_2 để giúp khử bọt và ổn định màu.

Các nguyên tố hiếm

Các nguyên tố hiếm hay dùng là: Ce, Nd, Dy, Pr

Ce_2O_3 cho màu vàng, Nd_2O_3 cho màu tím, Pr_2O_3 cho màu xanh lá cây nhưng rất yếu nên thường kết hợp với Nd_2O_3 . Dy_2O_3 cho màu đỏ nâu.

Màu của nguyên tố hiếm không bị ảnh hưởng của điều kiện nấu và của thành phần thủy tinh. Màu thay đổi theo chiều dày sản phẩm và loại ánh sáng chiếu vào. Neodym kết hợp với một lượng nhỏ CoO được thủy tinh tím ánh xanh còn kết hợp với selen cho thủy tinh màu tím ánh đỏ. Thường dùng neodym để sản xuất kính lọc đặc biệt, kính đeo mắt, sản phẩm mỹ nghệ. Nhược điểm của nguyên tố hiếm là cường độ gây màu quá yếu.

2/ Chất nhuộm màu phân tử

Chất nhuộm màu phân tử gồm có selen, lưu huỳnh và các hợp chất của chúng. Thủy tinh có màu là do tác dụng của các hạt màu ở dạng phân tử. Màu có thể đạt được ngay sau khi nấu mà cũng có thể phải sau quá trình gia công nhiệt.

Selen: Dùng nhuộm thủy tinh thành màu từ hồng đến đỏ. Khi dùng chung selen với sulfua cadmi (CdS) theo tỉ lệ: Selen 0,8-1,2%, CdS 2-3% có thể tạo ra ngọc rubi selen màu đỏ rực. Thường dùng sản xuất kính lọc quang học và đèn tín hiệu.

Selen kim loại khoảng 0,05-0,2% có phụ gia As_2O_3 0,1-0,2% trong điều kiện oxy hóa nhuộm thủy tinh màu hồng rosalin.

Để cho quá trình nấu thuận lợi người ta hay dùng thủy tinh cơ sở là thủy tinh kali với hàm lượng SiO_2 cao và CaO thấp. Thủy tinh kali cho màu hồng đẹp hơn thủy tinh natri. Thủy tinh natri hay lẫn màu vàng hoặc nâu. Muốn làm thủy tinh “mềm” hơn, dễ nóng chảy hơn không nên tăng lượng kiềm mà nên dùng một lượng nhỏ B_2O_3 . Có thể thêm một ít ZnO vì ZnO có tác dụng khử màu vàng nhưng cả ZnO và B_2O_3 đều làm giảm cường độ màu. Lượng sắt trong tất cả các nguyên liệu phải nhỏ nhất nếu không sẽ tạo FeS gây màu nâu.

Hợp chất CdS

CdS nhuộm thủy tinh màu vàng sáng. Kết hợp với selen tạo một dải màu từ vàng đến da cam đến đỏ sẫm. Thực chất màu này là do sự xuất hiện tinh thể hỗn hợp Cd(Se,S). Lượng Selen tăng băng màu tăng về phía đỏ.

Thủy tinh nhuộm màu bằng CdS thường dùng để sản xuất các mặt hàng trang sức, kính ảnh, đèn tín hiệu và đèn chống sương mù. Nguyên liệu thường dùng là selen và Na_2SeO_3 . Hợp chất selen khi nấu bay hơi và độc.

Hợp chất lưu huỳnh

Riêng lưu huỳnh cũng như cacbon không gây màu thủy tinh mà các polysulfid kiềm và các sulfid kim loại nặng (đặc biệt là sắt) gây thủy tinh màu vàng nâu đến đen.

Để được màu vàng cacbon điều kiện cần thiết ấy là phải có mặt lưu huỳnh. Người ta dùng bột grafit, than cốc, than nâu, bột, đường... Còn lưu huỳnh hoặc theo các hợp chất chứa cacbon hoặc do thủy tinh hấp thụ khí trong môi trường lò. Đôi khi người ta còn dùng lưu huỳnh tinh khiết. Tốt nhất là dùng kết hợp Na_2SO_4 với cacbon, điều kiện nấu là khử để tạo các polysulfid và Fe_2S_3 .

Các sulfid kim loại nặng (Fe, Mn, Pb) gây màu thủy tinh mạnh. Để đạt màu đen dùng 1,2% Fe_2O_3 . Cường độ màu của lưu huỳnh tăng trong thủy tinh kiềm.

3/ Chất nhuộm màu khuyếch tán keo

Chất nhuộm màu khuyếch tán keo tồn tại trong thủy tinh dưới dạng những hạt keo (tinh thể nhỏ). Những tinh thể này chỉ xuất hiện trong những điều kiện nhất định và màu sắc tùy thuộc vào số lượng, kích thước của các hạt keo ($50-700\text{Å}^0$). Nhuộm thủy tinh loại này chưa có màu khi nấu và tạo hình mà chỉ xuất hiện trong khi xử lý nhiệt sau tạo hình. Nếu các hạt keo lớn hơn 700Å^0 thì ta có thể thấy trong thủy tinh những vết đục.

Chất nhuộm màu khuyếch tán keo thường dùng là hợp chất đồng, vàng, bạc. Ôxyt đồng hóa trị thấp Cu_2O là chất nhuộm màu khuyếch tán keo, cho màu từ đỏ đến đỏ sẫm. Trước kia người ta cho rằng nhuộm thủy tinh màu đỏ là do các hạt keo đồng kim loại gây nên nhưng gần đây nhiều nhà nghiên cứu đã cho là các tinh thể Cu_2O .

Hợp chất vàng: Tùy theo số lượng và kích thước của các tinh thể vàng trong thủy tinh cho màu từ hồng đến đỏ tía. Khi đưa vào khoảng 0,02% vàng kim loại ta thu được rubi vàng, còn khi đưa vào 0,01% được thủy tinh màu hồng. Hợp chất vàng hay dùng : $\text{AuCl}_3.2\text{H}_2\text{O}$

Hợp chất bạc: Nhuộm thủy tinh từ màu vàng chanh đến da cam. Nguyên liệu dùng là AgNO_3 .

4.3.2 Chất khử màu

Thủy tinh có màu xấu khi không dùng chất nhuộm màu và màu ấy thường được gây ra bởi các tạp chất, đặc biệt là sắt lẫn vào trong nguyên liệu, trong quá trình gia công chuẩn bị và vận chuyển phối liệu. Để có thủy tinh trong suốt không màu ta phải hạn chế đến mức tối thiểu lượng hợp chất sắt hoặc phải khử màu.

Có 2 phương pháp khử màu: Khử màu hóa học và khử màu vật lí. Nguyên tắc của khử màu hóa học là chuyển toàn bộ sắt thành ôxyt sắt hóa trị 3 (Fe_2O_3), chuyển sắt về phức chất không màu, chuyển thành hợp chất dễ bay hơi. Ví dụ : Khi đưa vào thủy tinh chứa sắt hợp chất fluor thì dưới những điều kiện thuận lợi như môi trường ôxy hóa và lượng kiềm cao, các fluor sản sinh một hiệu ứng tương đương với sự giảm một nửa lượng sắt. Người ta cho rằng, một phần FeF_3 bay hơi, một phần F^- chiếm lĩnh vị trí của ôxy trong $[\text{FeO}_4]$ (có lẽ không cần phải thay thế chỗ tất cả ôxy của nhóm $[\text{FeO}_4]$ bằng F^-) làm thay đổi độ hấp thụ ánh sáng của thủy tinh.

Chất khử màu hóa học hay dùng là các chất ôxy hóa mạnh như các nitrat, CeO_2 ... các hợp chất fluor.

Khử màu vật lí, thực chất là đưa vào thủy tinh chất nhuộm màu khác có khả năng tạo ra màu phụ với màu do sắt gây ra. Kết quả của việc nhuộm màu kép đó làm cho thủy tinh trở nên không màu nhưng độ thấu quang của thủy tinh bị giảm đi.

Chất khử màu vật lí hay dùng là selen, NiO, CoO và các nguyên tố hiếm. Phương pháp này có kết quả cao khi lượng sắt trong thủy tinh nhỏ ($\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,08\%$).

Ngoài ra ta còn hay gặp các chất vừa có khả năng khử màu hóa học vừa có khả năng khử màu vật lí như MnO_2 , CeO_2 . Hai ôxyt này ở nhiệt độ cao trong thủy tinh nóng chảy sẽ phân hủy và giải phóng ôxy, ôxy sẽ ôxy hóa sắt 2 thành sắt 3. Màu tím của Mn^{3+} phụ với màu vàng của Fe^{3+} .

4.3.3 Chất khử bột

Chất khử bột không phải là nguyên liệu chính vì được sử dụng với hàm lượng rất nhỏ nhưng tác dụng của nó trong quá trình nấu thủy tinh là rất lớn. Đó là các nguyên liệu không chỉ tác dụng khử bột, đồng nhất thủy tinh mà còn tăng nhanh quá trình nấu; đôi khi còn tác dụng khử màu. Đó là những chất có khả năng giải phóng những bọt khí. Các chất khử bột thường dùng là: Nitrat kết hợp với $As_2O_3(Sb_2O_3)$, CeO_2 , Na_2SO_4 , các hợp chất fluor, hợp chất amoni

Na_2SO_4 hay được dùng nhất để khử bột thủy tinh vì khả năng khử bột tốt lại giá rẻ. Na_2SO_4 nóng chảy ở $880^{\circ}C$, phân hủy mạnh ở $1300-1350^{\circ}C$ và tiến hành các phản ứng:

$Na_2SO_4 + nSiO_2 = Na_2O.nSiO_2 + SO_3$; SO_3 phân hủy ngay lập tức: $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$. Đây là phản ứng khử bột (không được khử bột thủy tinh chì). Lượng dùng: 0,75-1,43kg Na_2SO_4 khan/100kg cát.

Các nitrat kết hợp với các hợp chất arsen hoặc antimoan:

Ở nhiệt độ thấp: $2KNO_3 + As_2O_3 (Sb_2O_3) = As_2O_5 (Sb_2O_5) + K_2O + N_2O + O_2$.

As_2O_5 bền ở nhiệt độ thấp ($800-1200^{\circ}C$). Ở nhiệt độ cao $> 1300^{\circ}C$

$As_2O_5 (Sb_2O_5) = As_2O_3 (Sb_2O_3) + O_2$. Đây là phản ứng khử bột

Các nitrat hay dùng: $NaNO_3$, KNO_3 , $Ba(NO_3)_2$, đôi khi dùng cả NH_4NO_3 , $Ca(NO_3)_2$

Lượng dùng: 0,1% KnO_3 + 0,2% As_2O_3 . Tăng lượng As_2O_3 hiệu quả khử bột sẽ giảm theo lượng ôxyt arsen. Lượng As_2O_3 mất mát lớn trong quá trình nấu thủy tinh; dao động trong khoảng 10-50%. Sự tổn thất này phụ thuộc vào loại lò. Lò bể mất nhiều hơn lò nồi. Nó còn phụ thuộc vào môi trường lò, vào nhiệt độ, vào thành phần phối liệu và vào hàm lượng As_2O_3 . Không được dùng kết hợp với Na_2SO_4 , nếu dùng là một lầm kỹ thuật vì sẽ làm thủy tinh rạn nhẹ. Ôxyt arsen rất độc với các cơ quan trong cơ thể cũng như da bên ngoài. Chỉ cần 0,06g đủ làm chết người. Tác dụng của Sb_2O_3 cũng tương tự As_2O_3 .

Các chất khử bột khác: Hợp chất Fluor vừa là chất khử bột khi tạo khí SiF_4 , F_2 , vừa có tác dụng tăng nhanh quá trình nấu và khử màu.

Hay dùng CaF_2 (2-4%) kết hợp với Na_2SO_4 , $NaCl$, $(NH_4)_2CO_3$. Dùng Na_2SiF_6 tốt hơn CaF_2 vì sạch hơn, tác dụng khử bột mạnh hơn.

$NaCl$ hoặc NH_4Cl được dùng khử bột cho thủy tinh khó khử bột như thủy tinh Borosilicat (thủy tinh ít kiềm), thủy tinh nhuộm màu bằng hợp chất hữu cơ cần môi trường khử. Lượng dùng: 3%.

4.3.4 Chất ôxy hóa và chất khử

Đa số thủy tinh màu đòi hỏi nấu trong điều kiện ôxy hóa để ngăn cản việc chuyển hóa các ôxyt nhuộm màu về dạng hóa trị thấp. Trong một số trường hợp khác, ví dụ khi nấu ngọc rubi đồng lại cần môi trường khử.

Chất ôxy hóa: Thường dùng các muối nitrat, perôxyt mangan và các hợp chất khác. Những hợp chất này trong quá trình nấu thủy tinh sẽ bị phân hủy và giải phóng ôxy.

$NaNO_3$ nóng chảy ở khoảng $318^{\circ}C$, bắt đầu phân hủy ở $400^{\circ}C$: $2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$. Đến $725^{\circ}C$ thì phân hủy hoàn toàn: $4NaNO_2 = 2Na_2O + 2N_2 + 3O_2$ ($NaNO_3$ vừa là chất ôxy hóa, vừa là chất khử bột vừa là chất khử màu và là chất tăng nhanh quá trình nấu).

CeO_2 là chất ôxy hóa mạnh nhất và là chất khử màu mạnh nhất. Ở nhiệt độ cao CeO_2 phân hủy thành Ce_2O_3 và giải phóng ôxy.

Chất khử: Ngoài cacbon còn có thể sử dụng các hóa chất khác như $SnCl_2$, SiC , NH_4Cl hay các mảnh vụn kim loại Zn, Al, Sn

4.3.5 Chất tăng nhanh quá trình nấu

Là những chất có khả năng giảm nhiệt độ tạo pha lỏng đầu tiên; giảm độ nhớt, giảm sức căng bề mặt làm thủy tinh chóng đồng nhất và bọt khí thoát ra dễ dàng. Đáng kể nhất là Na_2SO_4 rồi đến CaF_2 , Na_2SiF_6 . Có thể dùng kết hợp Sulfat với Fluor hoặc clorua natri. Ở thủy tinh tấm hay dùng kết hợp: $\text{CaF}_2 + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ theo tỉ lệ 1,1% mol $\text{F}^- + 0,31\%$ mol $\text{SO}_4^{2-} + 0,5\%$ mol Cl^- hay 0,5% Na_2O (từ Na_2SO_4) + 0,7-0,8% CaF_2 + 0.3-0,5% NaCl theo phối liệu . Ở Mỹ có mỏ bor nên họ dùng ~ 1% làm chất tăng nhanh quá trình nấu rất tốt.

4.3.6 Chất gây đục

Khi thủy tinh chứa chất gây đục, các hạt gây đục sẽ phân bố đều trong thủy tinh với chiết suất khác chiết suất của thủy tinh làm cho ánh sáng vào bị tán xạ và thủy tinh có màu đục sữa.

Mức độ đục của thủy tinh phụ thuộc vào nhiều yếu tố:

- Sự khác biệt chiết suất giữa thủy tinh và chất gây đục
- Kích thước và số lượng hạt gây đục trong một đơn vị thể tích
- Loại chất gây đục
- Thành phần thủy tinh cơ sở

Theo phương pháp tạo hạt gây đục và bản chất của chúng có thể chia chất gây đục làm 3 loại:
a/ Chất gây đục dạng tinh thể: Chất gây đục tồn tại trong thủy tinh ở dạng tinh thể qua quá trình tạo mầm và phát triển từ thủy tinh lỏng. Hợp chất thường dùng là CaF_2 , Na_2AlF_6 , Na_2SiF_6 . Trong thủy tinh chì người ta dùng As_2O_3 3-8%. As_2O_3 sẽ kết hợp với chì tạo tinh thể $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ có chiết suất cao. Ngoài ra người ta còn có thể dùng các ôxyt khó chảy, ít tan trong thủy tinh và có chiết suất cao làm chất gây đục như SnO_2 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tan). Tuy nhiên loại chất gây đục này chỉ còn có ý nghĩa lịch sử đối với thủy tinh. Chúng chỉ còn được dùng trong men sứ và men tráng kim loại.

b/ Chất gây đục dạng nhũ tương: Các hạt gây đục tồn tại trong thủy tinh dưới dạng những hạt nhỏ giống như hạt mỡ trong sữa. Thường dùng các hợp chất của photphat như: Na_2HPO_4 , CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ với hàm lượng 3-8% P_2O_5 . Có thể dùng các hợp chất sulfat hay clo nhưng hạn chế vì chúng tạo ra các hạt đục thô to làm thủy tinh mờ xấu.

c/ Chất gây đục dạng bọt: Tồn tại trong thủy tinh dưới dạng những bọt khí nhỏ chủ yếu là SO_2 . Loại này chỉ dùng trong những điều kiện đặc biệt.

4.4 Gia công nguyên liệu

Trong các nguyên liệu dùng để nấu thủy tinh trừ một số hóa chất đã đảm bảo yêu cầu công nghệ còn hầu hết các nguyên liệu đều phải qua gia công sơ bộ. Phân xưởng gia công nguyên liệu của nhà máy thủy tinh có nhiệm vụ gia công chế biến nguyên vật liệu, phối hợp các nguyên liệu đã gia công theo tỉ lệ nhất định, trộn đều và đưa vào kết chứa của lò nấu. Dây chuyền gia công nguyên liệu dùng cho các loại nguyên liệu khác nhau cũng khác nhau. Điều đó tùy thuộc vào đặc tính của nguyên liệu ban đầu và yêu cầu của nguyên liệu sau gia công.

4.4.1 Gia công cát

Thường bao gồm: Làm giàu, sấy và sàng. Những loại cát có hàm lượng ôxyt sắt dưới mức cho phép thì không cần phải làm giàu.

a/ Làm giàu cát: Mục đích của làm giàu cát là giảm lượng sắt và các tạp chất gây màu khác trong cát. Tùy theo yêu cầu chất lượng và đặc tính của hạt cát nguyên liệu mà có thể sử dụng các phương pháp làm giàu khác nhau.

Phương pháp rửa: Dùng dòng nước phá vỡ các hạt đất sét và cuốn các tạp chất đó đi. Phần còn lại là các hạt cát đã được rửa. Thiết bị: sàng rung, bể rửa, xyclon thủy lực. Phương pháp này dùng làm giàu cát có lẫn đất sét với yêu cầu chất lượng không cao. Sau khi rửa lượng sắt còn lại trong cát giảm đi từ 25-30%.

Phương pháp xát: Động lực của phương pháp này là lực ma sát của các hạt cát trong môi trường nước. Do cọ xát vào nhau mà màng hydrôxyt sắt bị bong ra. Thiết bị: Dùng thùng khuấy có đặt máy khuấy trộn để trộn hỗn hợp cát với nước. Thời gian khuấy khoảng 8-9 phút. Với thời gian ấy có thể tách từ 80-90% màng hydroxyt sắt khỏi hạt cát. Muốn xát dễ hơn có thể cho thêm khoảng 3 kg xô đa /1 tấn cát . Xô đa sẽ làm độ rắn của màng hydroxyt sắt. Sau khi xát phải rửa để loại bùn ra.

Phương pháp tuyển nổi: Đây là một trong những phương pháp có hiệu quả nhất. Hỗn hợp cát và nước được trộn với tác nhân tạo bọt ; do các hạt cát thạch anh ưa nước bị thấm ướt chìm xuống còn các khoáng tạp chất ghét nước nên không bị thấm ướt sẽ dính vào các bong bóng và nổi lên trên. Tác nhân làm nổi thường là xà phòng sulfat Ngoài ra còn có thể dùng axit oleic $C_{17}H_{35}COOH$.

Phương pháp tuyển nổi và xát liên hợp: Đây là phương pháp liên hợp gồm 3 quá trình: Làm nổi, xát màng và rửa. Tác nhân làm nổi thường dùng là xà phòng sulfat và xô đa (1 tấn cát cần 0,3 kg xà phòng và 3 kg xô đa).

Phương pháp phân ly điện từ: Cho cát đi qua một thiết bị có khả năng gây nhiễm từ mạnh (nam châm điện). Các hạt cát và các khoáng tạp chất bị nhiễm từ với mức độ khác nhau sẽ bị phân ly thành các nhóm khác nhau.

Phương pháp hóa học: Nội dung của phương pháp này là dùng các axit hoặc muối để hòa tan màng hydroxyt sắt hoặc tạp chất khác. Tốt hơn cả là dùng clorua hydro để chuyển sắt thành $FeCl_3$ bay hơi. Phương pháp hóa học đắt và phức tạp, thường dùng để gia công cát cho sản xuất thủy tinh quang học.

Phương pháp sinh học: Dùng loại vi sinh vật thích hợp hóa giải sắt trong cát.

b/ Sấy cát

Nếu cát có độ ẩm lớn hơn 4,5% thì phải sấy để tránh vón cục và dễ sàng hơn. Thiết bị sấy: Lò sấy thùng quay. Nhiệt độ sấy ~ 700-800⁰C. Nếu điều kiện thời tiết thuận lợi và diện tích đủ rộng người ta có thể sấy cát tự nhiên bằng ánh nắng mặt trời.

c/ Sàng cát

Sau khi sấy, cát được phân loại bằng sàng để loại bỏ các hạt quá lớn. Các loại sàng thường dùng là sàng rung, sàng thùng quay cỡ 81 lỗ / cm². Thường khi làm giàu cát người ta đã thực hiện loại bỏ cỡ hạt không đạt yêu cầu nên việc sàng cát này ứng dụng cho cát không phải làm giàu.

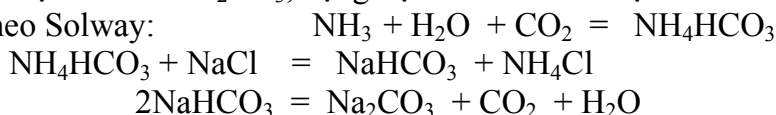
4.4.2 Gia công nguyên liệu dạng cục (đá vôi, trường thạch, đolômit)

Nguyên liệu dạng cục thường được gia công theo sơ đồ sau: Đập – sấy – nghiền mịn – phân li – khử từ. Máy đập thường dùng nhất là máy đập hàm, có thể dùng máy đập búa, đập nón. Sau khi đập sản phẩm được đưa vào máy sấy thùng quay và sau đó vào máy nghiền mịn. Các máy nghiền hay dùng là máy nghiền bi, máy nghiền rôlic. Tốt nhất là dùng máy sấy nghiền liên hợp. Thiết bị phân li hay dùng là sàng, phân li không khí, phân li li tâm.

Cỡ hạt yêu cầu: Đối với đá vôi, đolômit là qua sàng 64lỗ/cm²(sàng N⁰-09), với đá phan qua sàng 49 lỗ/cm² (sàng N⁰-1,1), với trường thạch qua sàng 100 lỗ/cm² (sàng N⁰-07). Sau khi phân li bột nguyên liệu được đưa qua thiết bị khử từ để khử sắt rồi đưa vào kết chứa.

4.4.3 Gia công xô đa

Sô đa khan thực chất là Na_2CO_3 , dạng bột tinh thể nhỏ mịn màu trắng, rất dễ tan trong nước. Có thể tổng hợp theo Solway:



Khối lượng đồ đầy của xô đa dao động rộng, từ 0,5 đến 1,5 kg/dm³. Xô đa tinh khiết chứa 97-99% Na_2CO_3 . Người ta quan tâm đến xô đa khi nấu thủy tinh không chỉ ở thành phần hóa mà còn độ ẩm , thành phần và độ cứng của các hạt. Cỡ hạt xô đa khan không chỉ ảnh hưởng đến tốc độ nấu thủy tinh mà còn đến vấn đề bay bụi. Cỡ hạt xô đa thích hợp nhất là nhỏ hơn cỡ hạt trung bình của cát và

đá vôi. Sô đa hút ẩm mạnh, nếu bị vón cục phải qua máy nghiền lô xô để đập tơi ra. Sô đa thường được nhập khẩu dạng bao 50 kg hay 100 kg.

4.4.4 Gia công sulfat natri:

Sulfat natri trên thị trường có 2 dạng : Từ mỏ khoáng thiên nhiên hoặc tổng hợp nhân tạo. Một số yêu cầu kỹ thuật về sulfat natri khan dùng nấu thủy tinh có thể tham khảo như sau:

Thành phần	%
Na ₂ SO ₄	≥ 95,00
H ₂ SO ₄	≤ 1,50
NaCl	≤ 1,00
Fe ₂ O ₃	≤ 0,03
Cặn không tan	≤ 0,50

Sulfat natri rất háo nước nên phải bảo quản cẩn thận, nếu không độ ẩm có khi rất lớn, khi ấy phải sấy rồi mới nghiền và sàng được. Sấy sulfat natri có độ ẩm trên 20% rất khó, vì ở 32,4⁰C mirabilit (Na₂SO₄.10H₂O) sẽ chảy ra trong nước kết tinh của nó, chất chảy lỏng này bám vào thành thiết bị sấy tạo thành một lớp vỏ cứng không thể sấy hoặc tháo ra được. Thường sấy sulfat natri trong lò sấy thùng quay ở nhiệt độ cao (650-750⁰C).

4.4.5 Gia công mảnh thủy tinh

Mảnh dùng nấu lại cần loại bỏ các vật lạ và các cục thủy tinh có khuyết tật dạng đá tương đối lớn. Để làm sạch mảnh có thể dùng phương pháp rửa bằng tia nước. Mảnh lớn cần qua máy đập hàm và được đưa vào phối liệu như một cấu tử có kích thước nhỏ hơn 10mm nếu nạp liệu tự động, nạp liệu thủ công có thể dùng mảnh lớn hơn khoảng 2-3cm. Lượng mảnh cho vào theo thực tế tốt nhất là khoảng 20-40%. Nếu dùng nhiều hơn 40% phải kéo dài thời gian khử bọt.

4.5 Phối liệu

4.5.1 Khái niệm và yêu cầu của phối liệu

Phối liệu là hỗn hợp đồng nhất của các nguyên liệu đã chuẩn bị và được cân chính xác theo đơn đã cho. Phối liệu đưa vào lò yêu cầu phải đồng nhất, nghĩa là tỉ lệ giữa các nguyên liệu tại các vị trí khác nhau trong một thể tích phối liệu nào đó phải như nhau và tương ứng với đơn phối liệu. Chỉ có thể tạo ra thủy tinh có chất lượng tốt khi phối liệu thật đồng nhất.

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến độ đồng nhất của phối liệu như: Thành phần hạt của nguyên liệu, độ ẩm, độ chính xác khi cân, chất lượng và thời gian trộn, phương pháp vận chuyển và bảo quản phối liệu.

Thành phần hạt của mỗi nguyên liệu cần phải tương đối ổn định, kích thước hạt của mỗi nguyên liệu phải đồng đều. Những hạt cát thường có kích thước và thường được bao phủ bằng lớp màng sô đa. Nhờ thế khả năng hòa tan của các hạt cát được tăng lên khá nhiều. Khi được nghiền mịn độ đồng nhất của phối liệu được đảm bảo hơn. Nguyên liệu càng mịn càng khó phân lớp. Tuy nhiên nghiền quá mịn dễ bay bụi và tổn năng lượng nghiền.

Độ ẩm của nguyên liệu ảnh hưởng đến độ đồng nhất của phối liệu. Nguyên liệu khô rất khó trộn đều và dễ bị phân lớp khi vận chuyển. Phối liệu quá ẩm dễ bị vón cục và tiêu tốn năng lượng bay hơi ẩm. Muốn làm ẩm phối liệu, người ta làm ẩm cát trước rồi mới trộn các cấu tử khô khác vào. Khi đó các hạt cát được bao bọc bởi các cấu tử khác và độ hoạt tính của cát tăng lên. Lượng nước dùng làm ẩm cát phụ thuộc vào độ ẩm ban đầu của nguyên liệu . Độ ẩm của phối liệu sô đa khoảng 4-5%, còn phối liệu sulfat từ 4 đến 7%.

Chất lượng và thời gian trộn được xác định bởi cấu trúc của máy trộn, cụ thể là chiều dài đường đi, đặc tính chuyển động của các hạt cat trong máy trộn. Các hạt chuyển động càng phức tạp, phối liệu được trộn càng nhanh và đều hơn. Loại máy trộn thường dùng là máy trộn đĩa tốc độ cao

làm việc gián đoạn. Thời gian trộn từ 2 đến 5 phút. Để đảm bảo thành phần phối liệu, các cấu tử nguyên liệu phải được cân chính xác với sai số cho phép $\pm 0,3\%$ và được kiểm tra thường xuyên.

Phương pháp vận chuyển ảnh hưởng rất nhiều đến chất lượng phối liệu. Ngay cả những mẻ phối liệu đã trộn đồng nhất nhưng do vận chuyển không cẩn thận vẫn bị phân lớp vì trong thành phần phối liệu các cấu tử khác nhau có trọng lượng riêng và cỡ hạt khác nhau. Để tránh phân lớp cần rút ngắn quãng đường vận chuyển, giảm các chỗ rẽ ngoặt, tránh các va chạm và giảm việc đổ phối liệu từ thiết bị này sang thiết bị khác.

Trong quá trình sản xuất phải thường xuyên kiểm tra phối liệu để kịp thời phát hiện các trường hợp cân sai, cân không đúng đơn, phối liệu trộn không tốt, phối liệu bị phân lớp... Những hiện tượng này luôn ảnh hưởng xấu đến chất lượng của sản phẩm thủy tinh

4.5.2 Tính toán phối liệu để nấu thủy tinh

Việc tính toán phối liệu dựa vào thành phần hóa học của các nguyên liệu được sử dụng, thành phần hóa học của thủy tinh cần nấu. Thành phần hóa học của thủy tinh thường được diễn tả bằng % ôxyt, bằng công thức phân tử hoặc bằng phần phối liệu. Trong tính toán ta qui ước là thủy tinh chỉ được tạo thành từ các ôxyt. Phối liệu ban đầu được tính toán theo 100 phần trọng lượng thủy tinh (phản ánh thành phần thủy tinh rõ ràng), sau đó chuyển sang 100 phần trọng lượng cát (giúp cho khâu chuẩn bị phối liệu dễ dàng).

Tính toán phối liệu theo 100 phần trọng lượng thủy tinh là việc giải hệ phương trình với số phương trình bằng số ôxyt nằm trong thủy tinh.

Ví dụ: Tính phối liệu cho thủy tinh có thành phần % như sau:

SiO₂ 69,23 ; CaO 8,90 ; Na₂O 15,00 ; Al₂O₃ 2,34 ; MgO 0,80 ; B₂O₃ 2,50 ; BaO 1,26

Bảng 4.1 Thành phần hóa học của nguyên liệu

Nguyên liệu		Hàm lượng %							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃
Cát	X	98,33	0,5	0,12	0,52	-	-	-	-
Đá vôi	Y	0,70	0,30	0,20	54,60	0,20	-	-	-
T. thạch	Z	66,25	18,14	0,10	0,66	-	-	12,2	-
Đôlômit	T	0,46	0,50	-	29,9	21,80	-	-	-
Sô đa	Q	-	-	-	-	-	-	58,28	-
BaCO ₃	R	-	-	-	-	-	54,50	-	-
H ₃ BO ₃	S	-	-	-	-	-	-	-	56,24

Tính lượng từng nguyên liệu trong phối liệu: Lập phương trình và hệ phương trình với cách gọi cát là X, đá vôi là Y, trường thạch là X, đôlômit là T, sô đa là Q, cacbonat bari là R, Axit boric là S. Theo thành phần hóa mà thủy tinh yêu cầu thì: Cứ 100 phần trọng lượng thủy tinh thì lượng SiO₂ chiếm 69,23 phần. Lượng SiO₂ này từ cát cung cấp [0,9833.X] phần trọng lượng, từ đá vôi [0,007.Y] phần trọng lượng, từ trường thạch [0,6625. Z] phần trọng lượng. từ đôlômit [0,0046. T] phần trọng lượng. Phương trình với SiO₂ có dạng:

$$[SiO_2] \quad 69,23 = 0,9833 \cdot X + 0,0070 \cdot Y + 0,6625 \cdot Z + 0,0046 \cdot T$$

Tương tự như vậy ta lập phương trình cho các ôxyt khác.

$$[Al_2O_3] \quad 2,34 = 0,0050 \cdot X + 0,0030 \cdot Y + 0,1814 \cdot Z + 0,0050 \cdot T$$

$$[CaO] \quad 8,90 = 0,0052 \cdot X + 0,5460 \cdot Y + 0,0066 \cdot Z + 0,2990 \cdot T$$

$$[MgO] \quad 0,80 = \quad \quad \quad 0,0020 \cdot Y \quad \quad \quad + 0,2180 \cdot T$$

$$[Na_2O] \quad 15,00 = \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 0,1220 \cdot Z \quad \quad \quad + 0,5828 \cdot Q$$

$$[B_2O_3] \quad 2,50 = 0,5624 \cdot S$$

$$[BaO] \quad 1,26 = 0,5450 \cdot R$$

Giải hệ phương trình trên ta có: X= 63,26 ; Y= 12,63 ; Z = 10,43 ; T = 3,54 ; Q = 23,55 ; R = 2,3 ; S = 4,45. Trong quá trình nấu một lượng nguyên liệu hao hụt vì bay hơi nên ta phải tính thêm vào ngay từ đầu để đảm bảo thành phần thủy tinh theo yêu cầu.

Cụ thể : Sô đa bay hơi 3,2 % nên lượng sô đa cần thiết phải là

$$23,55 \times 1,032 = 24,30$$

H₃BO₃ bay hơi 15 % nên lượng H₃BO₃ thực tế cần

$$4,45 \times 1,15 = 5,17$$

Như thế thành phần phối liệu dùng nấu 100 phần trọng lượng thủy tinh là :

Cát	63,26	phần trọng lượng (ptl)
Trường thạch	10,43	ptl
Đá vôi	12,63	ptl
Đôlômit	3,54	ptl
Sô đa	24,30	ptl
BaCO ₃	2,3	ptl
H ₃ BO ₃	5,17	ptl
	$\Sigma =$	121,63 ptl

Từ thành phần phối liệu như trên ta tính lượng các ôxyt do từng nguyên liệu vừa tính sẽ mang vào thủy tinh :

Từ cát :	[SiO ₂]	63,26 x 0,9833 = 62,20 ptl
	[Al ₂ O ₃]	63,26 x 0,005 = 0,316 ptl
	[Fe ₂ O ₃]	63,26 x 0,0012 = 0,076ptl
	[CaO]	63,26 x 0,0052 = 0,328 ptl
Từ đá vôi	[SiO ₂]	12,63 x 0,007 = 0,088 ptl
	[Al ₂ O ₃]	12,63 x 0,003 = 0,038 ptl
	[Fe ₂ O ₃]	12,63 x 0,002 = 0,025 ptl
	[MgO]	12,63 x 0,002 = 0,025 ptl
	[CaO]	12,63 x 0,546 = 6,896 ptl
Từ trường thạch	[SiO ₂]	10,43 x 0,6625 = 6,9 ptl
	[Al ₂ O ₃]	10,43 x 0,1814 = 1,89 ptl
	[Fe ₂ O ₃]	10,43 x 0,001 = 0,01 ptl
	[CaO]	10,43 x 0,0066 = 0,07 ptl
	[Na ₂ O]	10,43 x 0,1222 = 1,27 ptl
Từ đôlômit	[SiO ₂]	3,54 x 0,0046 = 0,01 ptl
	[Al ₂ O ₃]	3,54 x 0,005 = 0,018 ptl
	[CaO]	3,54 x 0,299 = 1,06 ptl
	[MgO]	3,54 x 0,218 = 0,77 ptl
Từ sô đa	[Na ₂ O]	23,54 x 0,5827 = 13,72 ptl
Từ BaCO ₃	[BaO]	2,30 x 0,545 = 1,25 ptl
Từ H ₃ BO ₃	[B ₂ O ₃]	4,45 x 0,5624 = 2,5 ptl

Lập bảng : Bảng 4.2 Thành phần lí thuyết của thủy tinh

Nguyên liệu	Thành phần lí thuyết của thủy tinh								Σ
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	BaO	
Cát	62,20	0,32	0,08	0,33	-	-	-	-	62,93
Đá vôi	0,09	0,04	0,03	6,90	0,03	-	-	-	7,09
T.thạch	6,90	1,89	0,01	0,07	-	1,27	-	-	10,14
Đôlômit	0,01	0,02	-	1,06	0,77	-	-	-	1,86

Sô đa	-	-	-	-	-	13,72	-	-	13,72
BaCO ₃	-	-	-	-	-	-	-	1,25	1,25
H ₃ BO ₃	-	-	-	-	-	-	2,5	-	2,5
Cộng	69,20	2,27	0,12	8,36	0,80	14,99	2,5	1,25	99,49
% tính	69,55	2,28	0,12	8,4	0,8	15	2,5	1,25	100
% yêu cầu	69,23	2,34	0,00	8,9	0,8	15	2,5	1,26	100
Sai lệch	0,32	0,06	0,12	0,5	0,0	0,0	0,0	0,01	

Hiệu suất nấu thủy tinh : Từ trên ta thấy để nấu 100 ptl thủy tinh cần 121,63 ptl phối liệu. Vậy 1 ptl phối liệu tạo được bao nhiêu ptl thủy tinh, đây là hiệu suất nấu thủy tinh (X).

$$X = 100/121,63 = 0,822 = 82,2\%. \text{ Hao hụt khi nấu } Y = 100\% - 82,2\% = 17,8\%$$

Chuyển phối liệu theo 100 ptl cát : Cứ 63,26 ptl cát cần 12,63 ptl đá vôi

Vậy 100 ptl cát sẽ cần X ptl đá vôi

$$X = 100 \cdot 12,63 / 63,26 = 19,98. \text{ Tương tự như vậy tính cho các nguyên liệu khác.}$$

Chương 5 : Quá trình nấu thủy tinh

5.1 các giai đoạn cơ bản của quá trình nấu thủy tinh

Quá trình nấu thủy tinh có thể chia làm 5 giai đoạn : Tạo silicat, tạo thủy tinh, khử bọt, đồng nhất và làm lạnh.

Thực chất sự phân chia này có tính chất qui ước, vì giữa các giai đoạn không có ranh giới rõ rệt. Có lẽ chỉ có giai đoạn đầu và cuối là xảy ra tách biệt với nhau, còn giai đoạn 2,3,4 bắt đầu gần như đồng thời, sau đó gian đoạn 2 kết thúc trước còn 3,4 tiếp tục cho đến cuối quá trình. Các giai đoạn xảy ra còn tùy thuộc vào chế độ làm việc của lò. Với lò gián đoạn nạp liệu từng mẻ, các giai đoạn xảy ra kế tục theo thời gian : 1 → 2 → 3 → 4 → 5. Với lò bể làm việc liên tục các giai đoạn xảy ra đồng thời tại những vị trí khác nhau theo chiều dài lò.

5.1.1 Giai đoạn tạo silicat

a/ Đặc trưng của giai đoạn

Đầu tiên trạng thái vật lí của phối liệu thay đổi. Trong phối liệu có hiện tượng :

-Bay hơi ẩm

-Phân hủy các muối, các hydrat, các ôxyt có hóa trị cao.

-Tạo thành các hợp chất khí

-Chuyển hóa đa hình: β Quắc → α Quắc → α tridimit → α Cristobalit. Quá trình

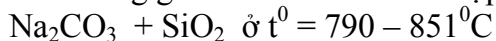
biến đổi đa hình này có kèm theo sự thay đổi thể tích làm xuất hiện các vết nứt trên hạt cát

Tiếp tục tăng nhiệt độ các cấu tử của phối liệu sẽ dần dần tương tác với nhau, các phản ứng hóa học bắt đầu xảy ra:

-Phản ứng của các cấu tử ở trạng thái rắn cho sản phẩm ở trạng thái rắn



-Phản ứng giữa các chất rắn cho hợp chất otecti



Hai loại phản ứng trên xảy ra rất chậm, nhưng sau khi hợp chất otecti hình thành, pha lỏng xuất hiện làm tốc độ phản ứng tăng lên đột ngột, đó là các phản ứng :

-Phản ứng giữa các chất rắn với pha lỏng cho sản phẩm lỏng

-Phản ứng tạo silicat và sự hòa tan lẫn nhau

Nói chung trong quá trình tạo silicat, các phản ứng giữa các cấu tử xảy ra khá phức tạp và tùy thuộc vào thành phần thủy tinh cũng như thành phần phối liệu. Ví dụ: Với phối liệu sô đa và phối liệu sulfat mặc dù cả 2 loại nguyên liệu sô đa và sulfat đều dùng để cung cấp Na₂O cho thủy tinh nhưng

quá trình tạo silicat xảy ra theo cơ chế hoàn toàn khác nhau. Những phản ứng trong phối liệu 3 cấu tử cũng khác trong phối liệu 4 cấu tử.

b/ Những phản ứng chính trong phối liệu sô đa (theo Kitajgorod và nhiều tác giả khác)

Nhiệt độ [°C]	Phản ứng
	Hệ 3 cấu tử SiO ₂ – CaCO ₃ – Na ₂ CO ₃
< 600	Na ₂ CO ₃ + CaCO ₃ = Na ₂ Ca (CO ₃) ₂
600 – 830	Na ₂ Ca (CO ₃) ₂ + 2SiO ₂ = Na ₂ SiO ₃ + CaSiO ₃ + 2CO ₂
630 – 930	Na ₂ CO ₃ + SiO ₂ = Na ₂ SiO ₃ + CO ₂
600 – 1000	2CaCO ₃ + SiO ₂ = Ca ₂ SiO ₄ + 2CO ₂
	Ca ₂ SiO ₄ + SiO ₂ = 2CaSiO ₃
740 – 800	Tạo và nóng chảy hợp chất otecti Na ₂ CO ₃ – Na ₂ Ca(CO ₃) ₂
813	Nóng chảy Na ₂ Ca(CO ₃) ₂
852	Nóng chảy Na ₂ SiO ₃
> 900	Phân hủy mãnh liệt CaCO ₃ còn lại
1089	Nóng chảy Na ₂ SiO ₃
>1100	Hòa tan SiO ₂ còn lại và CaSiO ₃ trong chất nóng chảy (Phản ứng tạo thủy tinh)
	Khi có thêm MgCO ₃ (trong đolômit) xảy ra thêm các phản ứng
< 300	Tạo Na ₂ Mg(CO ₃) ₂
> 300	MgCO ₃ = MgO + CO ₂
340 – 620	Na ₂ Mg(CO ₃) ₂ + 2SiO ₂ = MgSiO ₃ + Na ₂ SiO ₃ + 2CO ₂
450 – 700	MgCO ₃ + SiO ₂ = MgSiO ₃ + CO ₂
> 600	Phân hủy nhanh MgCO ₃
980 - 1150	Phản ứng nhanh MgO + SiO ₂ = MgSiO ₃ CaSiO ₃ + MgSiO ₃ = CaMg(SiO ₃) ₂
	Hệ SiO ₂ – Pb ₃ O ₄ – K ₂ CO ₃
500 – 800	K ₂ CO ₃ + SiO ₂ = K ₂ SiO ₃ + CO ₂
500 – 600	Pb ₃ O ₄ = 3 PbO + 0,5 O ₂
600 – 700	Tạo silicat chì
700 – 900	Silicat chì nóng chảy
879	PbO nóng chảy
891	K ₂ CO ₃ nóng chảy

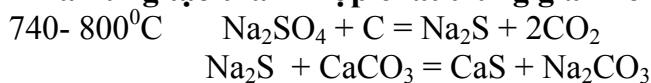
Các phản ứng kết thúc ở ~ 1100°C

c/ Phản ứng xảy ra trong phối liệu sulfat

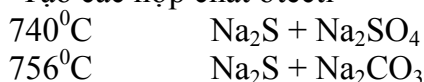
Na₂SO₄ nóng chảy ở 884°C và cho đến 1500°C tự nó cũng không phân hủy.

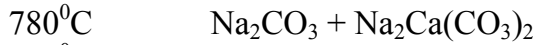
Phản ứng trực tiếp giữa SiO₂ và Na₂SO₄ tạo Na₂SiO₃ + SO₂ + O₂ xảy ra rất chậm dù ở 1200°C. Na₂SO₄ khó hòa tan trong thủy tinh nóng chảy và có mật độ nhỏ nên nổi lên trên bề mặt tạo lớp sulfat nóng chảy rất khó loại trừ. Vì vậy phải dùng cacbon để khử Na₂SO₄ về dạng sulfua để phản ứng hơn. Những phản ứng trong phối liệu sulfat hệ SiO₂ – CaCO₃ – C – Na₂SO₄ :

-Phản ứng tạo thành hợp chất trung gian kém bền vững

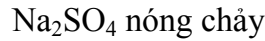
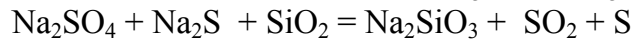


-Tạo các hợp chất otecti

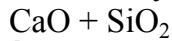




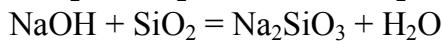
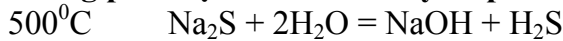
-Phản ứng tạo silicat



Quá trình tạo silicat xảy ra mãnh liệt ở 1100⁰C



*** Trong phối liệu sulfat còn xảy ra phản ứng phụ**



Phản ứng giữa SiO₂ và sud xảy ra mạnh hơn so với SiO₂ và sô đa

Một số điểm lưu ý khi dùng phối liệu sulfat nấu thủy tinh

-Phải khống chế môi trường khử trong khu vực nấu một cách nghiêm ngặt. Bởi vì ở nhiệt độ cao sulfat natri và than dễ bị ôxy hóa bởi ôxy của không khí làm cho phản ứng sai lệch đi.

- Nếu không khống chế môi trường khử tốt hoặc thiếu chất khử thì một phần Na₂SO₄ không phân hủy sẽ tạo thành lớp sulfat nóng chảy nổi lên mặt thủy tinh, đó là lớp sêlôc. Lớp sêlôc này sẽ làm bản thủy tinh và ăn mòn lò.

-Các phản ứng trong phối liệu sulfat phức tạp, đòi hỏi nhiệt độ cao hơn, năng suất riêng phần thấp hơn.

-Việc nạp phối liệu giàu sulfat khác với nạp phối liệu sô đa. Nên nạp phối liệu sulfat ở nơi có nhiệt độ cao nhất để tránh hiện tượng cháy dần chất khử khi liệu di chuyển từ nơi nạp liệu có nhiệt độ thấp đến nơi có nhiệt độ cao.

d/ Phản ứng xảy ra trong phối liệu có chứa chất tạo màu

Trong phối liệu có chứa chất tạo màu, trong quá trình nấu có thể xảy ra các phản ứng làm thay đổi mức ôxy hóa của các ôxyt gây màu hoặc có sự tạo thành hợp chất hóa học và dung dịch rắn với từng cấu tử hoặc có thể tham gia vào các phản ứng tạo silicat.

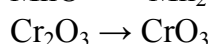
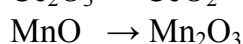
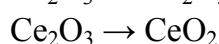
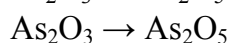
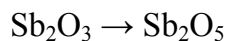
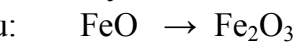
Khi trong phối liệu có chứa nhiều ôxyt gây màu có mức ôxy hóa thay đổi thì các quá trình ôxy hóa – khử trong khi nấu cũng xảy ra theo những trình tự xác định bởi điện thế ôxy hóa khử của các cặp ion, bởi nồng độ của từng cặp và còn bởi thành phần thủy tinh cơ sở.

Điện thế ôxy hóa khử tính bằng công thức: $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C'}$ [eV]

C : Nồng độ chất ôxy hóa (Fe³⁺) ; C' : Nồng độ chất khử (Fe²⁺) ; R :Hằng số khí ;

F : Số Faraday 96500 C ; n : Số điện tử cho hay nhận ; T : Nhiệt độ tuyệt đối.

Trong số tất cả các phản ứng ôxy hóa khử có thể xảy ra ở điều kiện đã cho thì trước tiên sẽ xảy ra phản ứng nào có thể hiệu ôxy hóa khử lớn nhất. Với thủy tinh natri canxi thông thường sự phân bố ôxy theo trình tự sau:



Trong quá trình phản ứng một số cấu tử sẽ bay hơi, do đó khi tính đơn phối liệu phải có sự bù trừ thích hợp và trong quá trình nấu phải khống chế để ngăn chặn sự bay hơi đó, đặc biệt là sự bay hơi của các cấu tử quý hiếm.

e/ Những yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tạo silicat

Giai đoạn tạo silicat là giai đoạn đầu của quá trình nấu thủy tinh. Nếu giai đoạn này xảy ra chậm thì thời gian nấu bị kéo dài. Giai đoạn này chịu sự chi phối bởi nhiều yếu tố:

-Loại nguyên liệu cung cấp Na_2O và lượng Na_2O trong phối liệu: Với thủy tinh trong đó Na_2SO_4 chỉ cung cấp dưới 10-15% toàn bộ lượng Na_2O cần thiết thì giai đoạn tạo silicat không ảnh hưởng đến thời gian nấu. Khi nấu thủy tinh ít kiềm, không kiềm hoặc Na_2SO_4 cung cấp hơn 25% Na_2O cần thiết thì giai đoạn tạo silicat xảy ra rất chậm và kéo dài thời gian nấu. Bởi vì, nếu ít kiềm thì không tạo được một lượng hỗn hợp otecti cần thiết để tăng tốc độ phản ứng. Nếu nhiều Na_2SO_4 thì quá trình khử dễ bị phá vỡ, sẽ gây khó khăn cho quá trình nấu và làm xấu chất lượng thủy tinh

-Lượng nhiệt tiêu tốn: Lượng nhiệt này sẽ quyết định nhiệt độ lò và là yếu tố quan trọng nhất. Các quá trình bay hơi ẩm, biến đổi thù hình phân hủy các cấu tử đều tiêu tốn nhiệt. Các phản ứng tạo silicat có tỏa ra một lượng nhiệt nhất định nhưng nói chung quá trình tạo silicat là quá trình thu nhiệt. Biện pháp thúc đẩy phản ứng tạo silicat là tăng nhiệt độ lò. Nhưng nhiệt độ cao sẽ tăng tổn thất nhiệt và hư hỏng lò.

-Cỡ hạt phối liệu: Bề mặt phản ứng của các cấu tử phối liệu tăng thì tốc độ tạo silicat sẽ tăng lên.

- Độ ẩm: Lượng ẩm của phối liệu cũng có tác dụng rút ngắn quá trình nấu. Màng ẩm giúp tạo lớp kiềm bọc quanh các hạt liệu khó chảy, nhờ thế bề mặt phản ứng tăng lên và phản ứng giữa các cấu tử xảy ra thuận lợi hơn. Trong phối liệu sulfat lượng ẩm còn trực tiếp tham gia phản ứng. Ở 500°C hơi nước phản ứng với Na_2S tạo ra NaOH có khả năng phản ứng mãnh liệt với SiO_2 . Tuy nhiên lượng ẩm quá lớn sẽ tiêu tốn nhiệt làm bay hơi ẩm và phối liệu vón cục. Phối liệu soda duy trì độ ẩm 3-5% ; phối liệu sulfat khoảng 4-7%.

-Pha lỏng: Do tốc độ phản ứng tăng lên rất mạnh khi có sự tạo thành pha lỏng nên cần tạo pha lỏng ở nhiệt độ thấp. Bằng cách đưa vào phối liệu khoảng 0,5-3% chất rút ngắn quá trình nấu (các muối fluor, borat ...). Những chất này sẽ tạo với các cấu tử của phối liệu các hợp chất trung gian kém bền và các hợp chất otecti nóng chảy ở nhiệt độ thấp hơn so với hợp chất otecti của các muối cơ bản của phối liệu.

5.1.2 Giai đoạn tạo thủy tinh

Sau giai đoạn tạo silicat trong hỗn hợp nóng chảy mới hình thành còn nhiều hạt cát và một số chất khó chảy chưa tan hết như Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{ZrO}_2.\text{SiO}_2$. Với thủy tinh công nghiệp thông thường lượng cát còn lại khoảng 25% . Giai đoạn tạo thủy tinh chính là giai đoạn hòa tan nốt các cấu tử còn lại.

So với giai đoạn tạo silicat, giai đoạn tạo thủy tinh xảy ra chậm hơn nhiều, chiếm khoảng 60-70% tổng thời gian nấu. Nguyên nhân của sự chậm trễ là do các hạt cát và các cấu tử khó chảy rất khó hòa tan trong khối silicat nóng chảy có độ nhớt cao và gradien nồng độ SiO_2 giảm dần đến rất nhỏ. Mặt khác trên hạt cát hình thành lớp cristobalit và cần phải hòa tan dạng thù hình này.

Tốc độ tạo thủy tinh phụ thuộc vào 3 yếu tố:

-Hình dạng và kích thước hạt cát: Các hạt cát nhỏ sắc cạnh thường dễ hòa tan hơn hạt tròn

-Độ nhớt và sức căng bề mặt của hỗn hợp silicat nóng chảy: Nếu độ nhớt và sức căng bề mặt nhỏ sự hòa tan càng nhanh. Ngược lại sẽ ngăn cản sự khuếch tán và sự thấm ướt của các hạt phối liệu. Nghĩa là thời gian tạo thủy tinh phụ thuộc vào thành phần hóa. Khi tăng lượng cấu tử làm giảm độ nhớt của thủy tinh thì thời gian tạo thủy tinh sẽ giảm và ngược lại. Theo O.K.Botvikin thời

gian tạo thủy tinh (Z) có thể biểu diễn bằng công thức $Z = \frac{K\eta}{T}$; K là hệ số phụ thuộc vào điều kiện của quá trình, η : Độ nhớt của hỗn hợp nóng chảy [p]; T: Nhiệt độ tuyệt đối [°K].

Theo M.B.Volf thời gian tạo thủy tinh được đặc trưng bằng hệ số chảy T:

$$T = \frac{[SiO_2 + Al_2O_3]\%Tl}{[Na_2O + K_2O + 0,5B_2O_3 + 0,125PbO]\%Tl}$$

T càng lớn thủy tinh càng khó chảy, nhiệt độ nấu phải cao.

Ví dụ: Thủy tinh Pyrex T = 8,4 ; Nhiệt độ nấu 1600°C

Thủy tinh chịu hóa T = 7,9 ; Nhiệt độ nấu 1500°C

Thủy tinh có T = 5 ; Nhiệt độ nấu 1400°C

-Tính chất hóa học của hỗn hợp nóng chảy: Ta biết sự khác biệt giữa chất tan và dung môi càng lớn sự hòa tan càng nhanh

Như vậy để quá trình nấu xảy ra nhanh hơn ta cần:

-Đưa vào phối liệu các chất có khả năng làm giảm sức căng bề mặt của khối thủy tinh nóng chảy. Ví dụ như đưa vào một ít Na_2SO_4 không kèm chất khử.

-Tăng nhiệt độ: Trong phạm vi nhiệt độ dưới 1600°C, khi tăng nhiệt độ lên 10°C tốc độ tạo thủy tinh sẽ tăng 10%. Ở nhiệt độ cao hơn sự tăng không đáng kể vì tốc độ tạo thủy tinh như nhau khi ở nhiệt độ ứng với độ nhớt 10^2 p.

- Sự tạo thủy tinh cũng tăng mạnh khi tiến hành khuấy trộn khối silicat nóng chảy, vì điều đó tạo khả năng tách các màng SiO_2 khỏi bề mặt hạt cát, giảm độ dày của lớp trung gian giữa cát và silicat nóng chảy.

5.1.3 Giai đoạn khử bọt

Trong giai đoạn tạo silicat và cả trong giai đoạn tạo thủy tinh có rất nhiều sản phẩm khí hình thành. Với thủy tinh công nghiệp thông thường cứ 100kg phối liệu có khoảng 18kg tương ứng với 9m³ khí ở 20°C. Phần lớn các khí này đi vào không gian lò, phần còn lại nằm trong thủy tinh dưới dạng khí hòa tan hoặc dạng bọt nhìn thấy. Ngoài khí của phối liệu sản sinh ra còn có cả khí từ môi trường lò đi vào thủy tinh. Quá trình này phụ thuộc vào thành phần phối liệu của thủy tinh, vào nhiệt độ khối thủy tinh lỏng và vào áp lực cũng như thành phần môi trường khí trên bề mặt thủy tinh.

Trong giai đoạn khử bọt sự trao đổi khí xảy ra rất phức tạp và thường bao gồm nhiều quá trình thuận nghịch: Vận chuyển khí từ thủy tinh vào bọt và ngược lại; vận chuyển khí từ thủy tinh ra môi trường lò và ngược lại.

Mục đích của khử bọt là dựa vào các quá trình trao đổi khí trên thiết lập một chế độ cân bằng để trong thủy tinh không còn hoặc còn rất ít bọt nhìn thấy được. Muốn vậy phải thực hiện cơ chế sau:

-Đưa bọt từ trong lòng khối thủy tinh nóng chảy lên bề mặt để ra môi trường lò.

-Đưa khí từ thủy tinh vào bọt hoặc ra môi trường lò.

-Đưa khí từ bọt nhỏ vào bọt lớn hoặc tan vào thủy tinh

• Sự di chuyển của bọt khí nhanh, dễ dàng nếu như:

-Đường đi lên bề mặt ngắn.

-Độ nhớt của khối thủy tinh lỏng nhỏ. Tức nhiệt độ phải cao. Cho nên nhiệt độ ở giai đoạn khử bọt là cao nhất, ứng với độ nhớt 10^2 p.

-Bán kính (r) của bọt khí lớn. Vì lực nâng bọt phụ thuộc vào r theo công thức:

$F_n = \frac{4}{3}\pi r^3 g(d - d')$; (d- d') hiệu mật độ giữa thủy tinh và khí trong bọt. Lực nâng F_n phải bằng

hoặc lớn hơn lực cản F_c theo định luật Stokes : $F_c = 6\pi\eta rv$. Từ đây ta rút ra vận tốc đi lên của bọt:

$v = \frac{2}{9}r^2g \frac{\Delta d}{\eta}$ (vận tốc đi lên của bọt trong thủy tinh thực tế hơi lớn hơn theo định luật Stokes vì

định luật này cho sự chuyển động của vật thể hình cầu rắn. Có tác giả đã tính theo công thức

$$v = \frac{1}{3}r^2g \frac{\Delta d}{\eta}$$

Từ công thức trên có thể tính vận tốc [v] và thời gian [t] của các bọt khí có kích thước khác nhau đi lên từ cùng độ sâu h (h=50cm)

Bảng 5.1 Sự đi lên của bọt ở $\eta=10^2p$

Đường kính bọt[mm]	v [cm/s]	t = h / v [phút]
4	0,327	2,55
2	0,0817	10,2
1	0.0204	41
0,5	0,0051	163
0,2	0,00082	1020

Qua bảng trên ta thấy vận tốc đi lên của bọt giảm đột ngột ở bọt có kích thước nhỏ hơn 0,5mm. Tuy biết rằng trong khối thủy tinh lỏng thường có các dòng đối lưu làm sai lệch đường đi của các bọt khí nhưng qua các giá trị trên ta có thể thấy để đưa được bọt nhỏ ra ngoài môi trường là rất lâu.

• Muốn đưa khí từ thủy tinh vào bọt hoặc vào môi trường lò phải không chế áp suất riêng phần của khí tương ứng trong môi trường, trong bọt khí nhỏ hơn áp suất riêng phần của nó trong khối thủy tinh nóng chảy bằng cách dùng chất khử bọt. Ngoài ra có thể giảm áp suất môi trường lò.

• Muốn chuyển bọt khí nhỏ thành bọt khí lớn phải khuấy trộn. Muốn chuyển khí từ bọt nhỏ vào thủy tinh thì phải tăng áp suất lò.

Tóm lại, để thực hiện quá trình khử bọt nhanh cần phải:

- Tăng nhiệt độ nấu để giảm độ nhớt, giảm sức căng bề mặt, như vậy sự khuếch tán của khí vào môi trường lò sẽ dễ dàng. Mặt khác ở nhiệt độ cao khí giảm sự hòa tan vào thủy tinh .
- Khuấy trộn để tập hợp các bọt khí có kích thước nhỏ thành lớn để thoát ra ngoài.
- Giảm áp suất trong môi trường lò bằng cách hút chân không và đến giai đoạn cuối tăng áp để bọt khí nhỏ còn lại tan hết vào thủy tinh (phương pháp này chỉ áp dụng cho một số loại thủy tinh cao cấp).

5.1.4 Giai đoạn đồng nhất

Sau quá trình tạo silicat và tạo thủy tinh khối thủy tinh nóng chảy được hình thành. Do nhiều nguyên nhân khác nhau như kích thước các hạt phối liệu không đồng đều, các loại nguyên liệu phân bố không đồng đều trong phối liệu, do sự bay hơi và phản ứng không đều ... mà khối thủy tinh lỏng đó chưa thật đồng nhất về mặt thành phần hóa. Nếu không triệt tiêu sự khác biệt đó thì trên sản phẩm sẽ không đồng nhất về thành phần hóa và dẫn đến không đồng nhất nhiều tính chất khác. Mức độ đồng nhất của thủy tinh được xác định và đánh giá qua sự sai lệch về thành phần hóa và một số tính chất khác như mật độ và chiết suất

Sự đồng nhất hóa thủy tinh là cần thiết. Biện pháp cụ thể:

-Sử dụng nguyên liệu có thành phần không đổi, kích thước hạt đồng đều theo đúng yêu cầu.

-Trộn phối liệu đồng nhất, tránh bị phân lớp, độ ẩm nhất định, lượng mảnh sử dụng lại cố định và đồng nhất.

-Khuấy trộn thủy tinh bằng chất khử bọt, khuấy trộn cơ học hoặc khí nén hoặc tạo các gradien nhiệt độ.

5.1.5 Giai đoạn làm lạnh

Đây là giai đoạn cuối cùng của quá trình nấu thủy tinh. Mục đích của giai đoạn này là giảm nhiệt độ khối thủy tinh lỏng để tăng độ nhớt đến giới hạn có thể tạo hình sản phẩm. Tùy theo từng loại thủy tinh mà có thể giảm 200-300⁰C trong thời gian ngắn bằng cách dùng phao, thuyền, công đưa thủy tinh từ bể nấu sang bể sản xuất và giảm việc cung cấp nhiệt. Ở giai đoạn này cần lưu ý: Nếu cân bằng giữa pha khí và pha lỏng bị phá vỡ sẽ dẫn đến việc tái sinh bọt trong khối thủy tinh và khi ấy sẽ rất khó khử những bọt mới tạo thành ấy. Điều này rất dễ xảy ra vì khi giảm nhiệt độ, môi trường khí trong lò cũng rất dễ bị biến đổi theo. Đôi khi bọt lần 2 xuất hiện do việc làm lạnh thủy tinh kéo dài, một phần khí còn nằm lại trong thủy tinh dưới dạng liên kết hóa học do các phản ứng tạo thủy tinh chưa thật sự hoàn thành.

Trong thủy tinh Bari, bọt lần 2 xuất hiện do ở nhiệt độ cao các ôxyt Bari bị ôxy hóa thành ôxyt có hóa trị cao, khi hạ nhiệt độ chúng bị phân hủy và giải phóng ôxy. Với ôxyt kiềm cũng vậy:
 $2BaO \leftrightarrow BaO + O_2$; $Na_2O_2 \leftrightarrow Na_2O + \frac{1}{2}O_2$

5.2 Các yếu tố ảnh hưởng đến động học của toàn bộ quá trình nấu thủy tinh

Qua các phần trên chúng ta thấy có nhiều yếu tố ảnh hưởng chung đến động học của toàn bộ quá trình nấu thủy tinh. Ở đây ta chỉ xét những yếu tố chính.

5.2.1 Sự tăng nhiệt độ nấu

Nhiệt độ nấu càng cao, thời gian nấu càng rút ngắn, tức là tốc độ nấu tăng lên, hệ số sử dụng lò tăng lên, chất lượng thủy tinh tăng, năng suất tăng, nhưng việc tăng nhiệt độ bị hạn chế bởi chất lượng vật liệu chịu lửa. Mặt khác, trong lò bể nhiệt độ tối đa chỉ duy trì trong một phạm vi nhất định, còn các chỗ khác (ví dụ nơi nạp liệu) nhiệt độ phải thấp nên thủy tinh thường được nấu ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ có thể đạt được. Xu hướng chung người ta đưa nhiệt độ cao nhất trong lò là 1600⁰C.

5.2.2 Thành phần phối liệu

Trong phối liệu thủy tinh càng nhiều chất dễ chảy, tức tỉ lệ giữa tổng ôxyt kiềm và kiềm thổ trên SiO₂ càng cao, thủy tinh càng dễ nấu. Nhưng hàm lượng kiềm cao quá giai đoạn tạo thủy tinh tạo silicat sẽ ngăn nhưng giai đoạn khử bọt sẽ phải kéo dài do tính chất đặc biệt của thủy tinh nhiều kiềm là hút khí ở nhiệt độ cao và tỏa khí ra ở nhiệt độ thấp. Trong thực tế với thủy tinh 3,4 cấu tử (SiO₂, CaO, Na₂O, MgO) tổng số R₂O + RO thường nằm trong khoảng 24-27%.

Do đòi hỏi của nhiều ngành công nghiệp nhiều loại thủy tinh mới ra đời, người ta dùng nhiều loại ôxyt hơn và giảm lượng kiềm xuống để đảm bảo những tính chất cần thiết. Khi thay đổi thành phần thủy tinh cần chú ý đến các tính chất hóa lí, sự tương tác giữa các ôxyt. Nghiên cứu tỉ mỉ từng yếu tố ảnh hưởng đến tính chất của thủy tinh, đồng thời nghiên cứu quá trình nấu cho thích hợp. Chọn lựa thành phần thủy tinh phải chú ý tránh khả năng kết tinh, điều kiện nấu thuận lợi đồng thời đảm bảo được tính năng của thủy tinh. Ví dụ: Thủy tinh pyrex- loại thủy tinh borosilicat chịu nhiệt chịu hóa nên lượng kiềm phải nhỏ (Na₂O ~ 4,2%) do đó nhiệt độ nấu là 1600⁰C. Nhưng nếu đưa vào phối liệu ~ 3-4% ZrO₂ thì có thể tăng hàm lượng kiềm lên 2,5 lần và nhiệt độ nấu hạ xuống 1480-1500⁰C mà vẫn bảo đảm tính năng của thủy tinh.

5.2.3 Điều kiện nạp liệu vào lò

Phương pháp nạp liệu và chiều dày lớp phối liệu ảnh hưởng nhiều đến tốc độ nấu và chất lượng thủy tinh. Nạp liệu gián đoạn hoặc từng khối sẽ gây ra các nhược điểm sau:

-Mức thủy tinh trong lò bị dao động nên sự ăn mòn VLCL tăng lên.

-Khí lạnh lọt vào lò bể ảnh hưởng đến chế độ nhiệt làm quá trình tạo thủy tinh tiến hành chậm chạp.

-Lớp trên của khối thủy tinh lỏng trước bao lấy phối liệu sau vào bên trong làm khí khó tách ra, phối liệu chưa chảy chìm xuống dễ gây vẩn.

Nạp liệu liên tục theo lớp mỏng sẽ đạt những ưu điểm sau:

-Nhiệt bức xạ từ trên xuống cũng như từ lớp thủy tinh đang nóng chảy lên giúp quá trình chảy lỏng dễ dàng, các hạt phối liệu nhanh chóng tham gia tạo silicat tạo thủy tinh

-Bọt khí dễ thoát ra trong thời gian ngắn.

-Hạt phối liệu mịn phân bố đều trên bề mặt sẽ giữ các hạt cát lại, tạo đủ thời gian cát phản ứng với những chất khác.

-Lớp phối liệu mỏng tạo lớp thủy tinh mỏng lạnh hơn lớp thủy tinh nằm sát dưới sẽ làm thay đổi dòng thủy tinh lỏng, dòng đối lưu trên dưới sẽ thay cho dòng ngang dọc, thành bể đỡ bị ăn mòn.

Khi nạp liệu cần tuân thủ các điều kiện sau:

-Phối liệu không tạo thành màng sét đặc. Tức phải chứa nhiều mảng hở để khí dễ thoát

ra

-Duy trì lớp phối liệu cho vào đúng chiều dày qui định.

-Tránh hiện tượng bay bụi phân lớp.

-Tập trung nhiệt của lò vào 2 giai đoạn đầu tiên (nên với lò bể thường có nhiều miệng lửa và kích thước khác nhau).

-Đối với lò nôi và lò bể nhỏ không thể nạp liệu liên tục nên phải nạp từng mẻ ít và nạp nhiều lần.

5.2.4 Chất rút ngắn quá trình nấu

(Xem lại ở phần nguyên liệu nấu thủy tinh, ở đây nói kỹ về hợp chất Fluor)

Trong các chất rút ngắn quá trình nấu, các hợp chất Fluor có vai trò đặc biệt:

-Làm pha lỏng tạo thành ở nhiệt độ thấp do đó tăng tốc độ tạo silicat, hạ độ nhớt của thủy tinh .

-Fluor có chỉ số khúc xạ bé nằm giữa khối lò và phối liệu, nhờ đó dòng bức xạ được định hướng và ít phản xạ hơn so với phối liệu nóng chảy thông thường. Hệ số hấp thụ nhiệt và dẫn nhiệt của phối liệu có Fluor cao hơn phối liệu thường.

-Fluor phá hoại bề mặt mạng lưới tinh thể tăng khả năng phản ứng của phối liệu.

- Trong giai đoạn khử bọt hơi Fluor làm giảm áp suất riêng phần của khí trong bọt làm khí tan trong thủy tinh để đi vào bọt, bề tích bọt tăng lên và bọt dễ thoát ra ngoài.

-Fluor có thể tạo thành hợp chất dễ bay hơi với ôxyt sắt (FeF_3) nên có thể tách đi khoảng 25-40% ôxyt sắt hoặc có thể tạo thành Na_3FeF_{1-6} không màu làm thủy tinh dễ nấu nhiệt.

Nhược điểm của Fluor là ăn mòn VLCL rất mạnh và với hàm lượng lớn dễ làm cho thủy tinh bị kết tinh.

Chương 6: Tạo hình sản phẩm thủy tinh

6.1 Khả năng tạo hình vạn năng của thủy tinh

Khó có thể tìm thấy vật liệu nào giống thủy tinh về vẻ đẹp, độ thấu quang hoàn hảo, từ trong suốt đến mờ đục và hoàn toàn không cho ánh sáng đi qua. Màu sắc thì vô cùng phong phú, nó có đủ màu của quang phổ ánh sáng. Nhưng điều giúp tôn thêm vẻ đẹp và giá trị cho thủy tinh là khả năng tạo hình vạn năng. Thủy tinh có thể đúc, cán như kim loại, ép như chất dẻo, kéo như kéo sợi, gia công ở trạng thái rắn lạnh như mài, đánh bóng, cưa cắt, ăn mòn hóa học và thối là phương pháp tạo hình đặc trưng nhất. Tùy theo yêu cầu mà người ta chọn phương pháp thích hợp.

6.2 Những tính chất quyết định khả năng tạo hình vạn năng

6.2.1 Độ nhớt: Khác với các chất rắn khác, thủy tinh chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn thường trong một khoảng nhiệt độ rộng. Nó đóng rắn dần dần, độ nhớt tăng từ giá trị thấp đến cao khi nhiệt độ giảm. Khoảng biến đổi độ nhớt rộng này của thủy tinh tạo khả năng tạo hình vạn năng

của nó. Khoảng tạo hình của thủy tinh nằm trong khoảng nhót $10^3 - 10^8$ p. Quá trình biến đổi độ nhót theo nhiệt độ được biểu thị bằng đường cong nhót.

So sánh đường cong nhót của các loại thủy tinh khác nhau ta thấy: Có những loại thủy tinh cùng nhiệt độ bắt đầu tạo hình ứng với $\eta=10^3$ p nhưng nhiệt độ kết thúc tạo hình ứng với $\eta=10^8$ p là khác nhau. Trong kỹ thuật tạo hình người ta nói thủy tinh nào có khoảng nhiệt độ tạo hình nhỏ là thủy tinh “ngắn” và ngược lại là thủy tinh “dài”. So sánh nhiệt độ bắt đầu tạo hình của các loại thủy tinh khác nhau ta còn có khái niệm thủy tinh “cứng”, thủy tinh “mềm”. Thủy tinh gọi là “cứng” khi nhiệt độ bắt đầu tạo hình của nó cao và ngược lại. Những thủy tinh gọi là “cứng” có thể có cùng khoảng nhiệt độ tạo hình với thủy tinh gọi là “mềm” nhưng thời gian tạo hình của nó sẽ ngắn hơn vì nó đông rắn nhanh hơn. Ta biết nhiệt độ thủy tinh giảm do nó bức xạ nhiệt ra môi trường xung quanh dưới dạng tia hồng ngoại có bước sóng 2-4 μ m. Thủy tinh ở nhiệt độ cao phát nhiệt càng nhanh, càng chóng giảm nhiệt độ, độ nhót tăng nhanh.

Tuy đường cong nhót chỉ có giá trị thống kê và so sánh nhưng để chọn phương pháp tạo hình thích hợp người ta không thể bỏ qua.

Phương pháp tạo hình thủ công nói chung không yêu cầu nghiêm ngặt về thành phần thủy tinh. Mỗi thủy tinh ra lấy ở nhiệt độ cao hơn so với phương pháp tự động, sau đó người thợ có thể lăn, ép trên thiết bị tạo hình để làm lạnh cưỡng bức đưa thủy tinh về độ nhót thích hợp. Đối với sản phẩm phức tạp phải dùng loại thủy tinh dài để người thợ có đủ thời gian và điều kiện tạo hình, chấp nối cứng với nhau.

Độ nhót của thủy tinh giúp ích rất lớn cho người thợ tạo hình bằng phương pháp thổi. Độ nhót ở đây đóng vai trò như máy điều hòa tự động chiều dày sản phẩm. Chỗ nào mỏng trên sản phẩm sẽ phát nhiệt nhanh, độ nhót tăng nhanh nên có khả năng chống lại sự kéo căng của lực thổi. Chỗ nào trên sản phẩm dày, nhiệt độ sẽ cao, độ nhót nhỏ sẽ dễ bị kéo mỏng ra. Nhờ vậy mà người thợ thủy tinh có thể thổi các bình cầu, ống hình trụ có chiều dày mỏng mà rất đồng đều.

Trong quá trình tạo hình bằng phương pháp ép các sản phẩm có kích thước và khuôn ép phức tạp, thủy tinh phải tiếp xúc với một diện tích lớn bề mặt khuôn và chày ép nên mau hạ nhiệt độ; vì vậy phải dùng thủy tinh “dài”. Phương pháp sản xuất tự động hóa bằng máy, thủy tinh phải đông rắn nhanh để sản phẩm sớm lấy ra khỏi khuôn và tránh được biến dạng.

6.2.2 Sức căng bề mặt và vai trò của nó trong quá trình tạo hình

Sức căng bề mặt của thủy tinh thông thường ở 1200⁰C khoảng 0,25-0,32N/m tức 250-320dyn/cm. Thủy tinh lỏng do tác dụng của sức căng bề mặt cố gắng chiếm thể tích hình cầu nhỏ nhất. Nhờ vậy mà có thể tạo giọt trong máy cung cấp giọt, nhờ nó mà môi thủy tinh trên đầu ống thổi có dạng hình cầu tự nhiên không cần khuôn mẫu. Nhờ nó mà bề mặt sản phẩm sau gia công trên lửa bóng tuyệt đối. Cũng nhờ sức căng bề mặt mà sản phẩm thủy tinh sau khi cắt có cạnh sắc nhọn ta chỉ việc đưa vào lửa ở nhiệt độ thích hợp sẽ tù và bóng loáng.

Nhưng sức căng bề mặt cũng có tác dụng không tốt đến quá trình tạo hình như khi kéo kính tấm do sức căng bề mặt làm băng kính dần dần co thắt và đứt. Khi thổi và ép trong khuôn mẫu, thủy tinh co lại khó chui vào các chi tiết phức tạp làm sản phẩm không vuông thành sắc cạnh được.

6.2.3 Khuôn tạo hình

Để sản phẩm có chất lượng cao, bề mặt bóng nhẵn thì khuôn phải có chế độ nhiệt thích hợp. Khuôn quá nóng sẽ dính, khuôn quá lạnh thủy tinh đông rắn nhanh và bề mặt xấu dễ nứt.

Khuôn phải được làm bằng vật liệu dễ gia công để đảm bảo tính chính xác, chịu được nhiệt độ cao, bền nhiệt, bền hóa, bền cơ, chiều dày đồng nhất. Thường dùng gang, thép, có trường hợp tráng thêm lớp hợp kim đặc biệt. Có thể dùng khuôn gỗ, loại này gia công dễ, chính xác, rẻ tiền nhưng độ chính xác mất dần, thời gian sử dụng ngắn. Khuôn gồm cường độ cơ học nhỏ nên ít dùng. VLCl được dùng để là thuyền, phao kéo kính tấm hay làm ống kéo ống.

Để đảm bảo chất lượng bề mặt sản phẩm người ta phải dùng chất bôi trơn (dầu có nhiệt độ bốc cháy cao và bột than) vừa giảm ma sát giữa khuôn và thủy tinh vừa tăng khả năng truyền nhiệt. Dùng khuôn luân phiên và áp dụng chế độ làm lạnh. Sau khi lấy sản phẩm ra thì cho khuôn vào nước hoặc thổi không khí lạnh

6.3 Các phương pháp tạo hình

6.3.1 Tạo hình bằng phương pháp kéo

- a/ **Kéo kính tấm** : -Phương pháp kéo đứng có thuyền hay phương pháp Fourcault
- Phương pháp kéo ngang hay phương pháp Libbey-Owens
- Phương pháp kéo đứng không thuyền hay phương pháp Pittsburgh
- Phương pháp kéo nổi (Float – process)

Phương pháp kéo nổi: Đây là phương pháp sinh ra ở Anh, nó loại trừ được những nhược điểm của các phương pháp kéo kính tấm trước kia. Phương pháp này tạo băng kính mà hai bề mặt của nó hầu như song song bằng phẳng hoàn toàn. Năng suất rất lớn.

Vào năm 1902 hai người Mỹ là Hichcock và Heal đã phát minh ra kéo kính nổi trên bề kim loại nhưng không đưa vào thực tiễn. Cũng tương tự í tưởng như vậy hãng Pilkington đã phát triển các bước sản xuất hiện đại này vào những năm giữa thế kỷ 20. Đầu tiên họ tạo hình băng kính bằng phương pháp ép, cán. Sau đó đánh bóng trong bể thiếc nóng chảy. Ở đây họ gặp phải khó khăn là sự ngưng tụ các giọt thiếc trên trục cán nên bắt buộc họ phải tìm cách giải quyết. Họ không cán thủy tinh thành tấm trước nữa mà thủy tinh lỏng từ kênh dẫn chảy thẳng vào bể thiếc nóng chảy. Ở đây thủy tinh lỏng không bị dàn trải ra khắp mặt bể. Do sự cân bằng của lực trọng trường và sức căng bề mặt mà băng kính đạt chiều dày xác định (~ 7mm). “Chiều dày cân bằng” này có thể biểu thị bằng phương trình quan hệ với sức căng bề mặt và khối lượng riêng của thủy tinh của thiếc như sau:

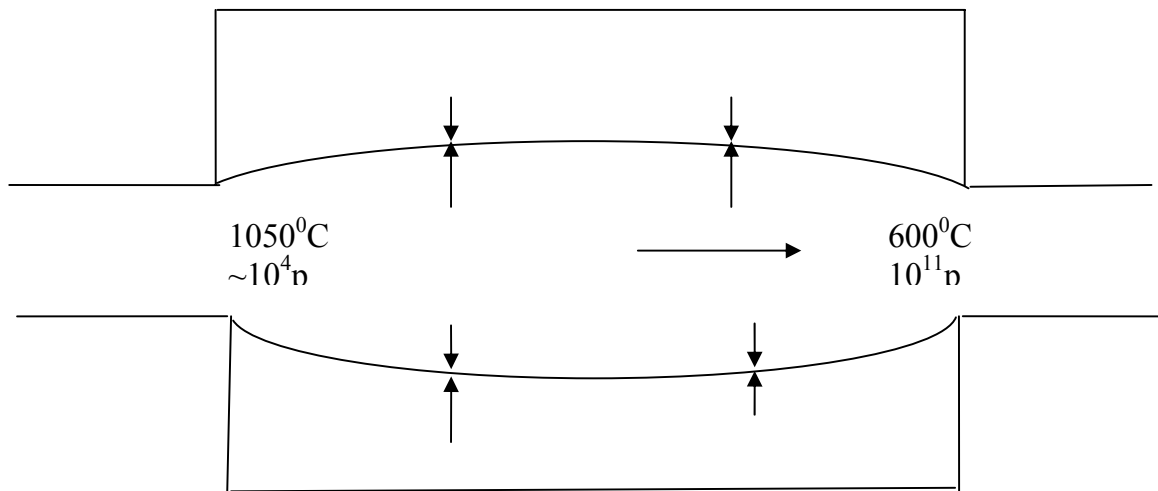
$$d^2 = \frac{(S_s + S_{sc} + S_c)2\rho_c}{\rho_s(\rho_c - \rho_s)}$$

; d : chiều dày kính; S : sức căng bề mặt của thủy tinh ,

tại ranh giới thủy tinh - thiếc, thiếc; ρ : khối lượng riêng của thủy tinh và thiếc.

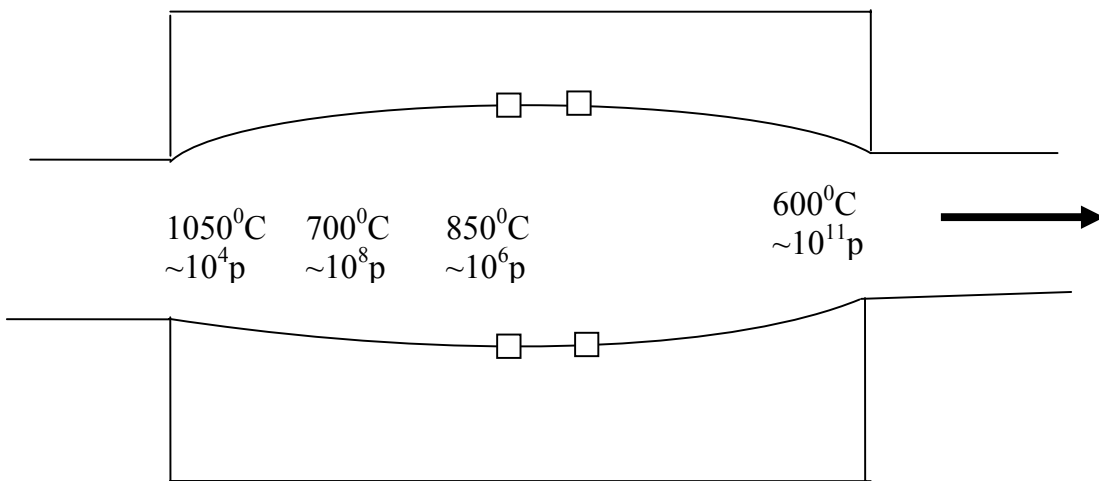
Nhân tố nữa để kéo nổi là độ nhớt của thủy tinh. Băng kính giữ khá lâu ở nhiệt độ khá cao để cho bề mặt băng kính dần phẳng và hoàn toàn song song nhau dưới ảnh hưởng của trọng lực. Từ nguyên nhân đó mà cần thiết xác định chính xác đường cong nhớt và từng vùng nhỏ của bề thiếc phải giữ chính xác chế độ nhiệt đã xác định. Băng kính khi đạt nhiệt độ nhất định sẽ có độ cứng rồi nhờ con lăn nhấc lên khỏi bể thiếc đưa vào hầm hấp ủ.

Để tạo hình băng kính cần một lực kéo khác nữa, đó là lực kéo từ hầm hấp ủ. Độ nhớt của thủy tinh ở cuối bể thiếc rất quan trọng. Băng kính vào hầm hấp ủ có độ nhớt bắt đầu xấp xỉ 10^{13} p. Vì vậy băng kính phải đạt độ nhớt nào đó ở cuối bể thiếc hoặc chuyển tiếp từ bể thiếc vào hầm ủ để băng kính không bị lõm hay cong. Ở đó độ nhớt của thủy tinh không quá 10^{11} p ứng với nhiệt độ ~ 600°C. Ở nhiệt độ này thủy tinh còn tính dẻo (xem sơ đồ sau):



Sơ đồ tạo bằng kính trên bề mặt thiếc nóng chảy chiều dày cơ sở

Để sản xuất những bằng kính mỏng hơn không thể đơn thuần tăng lực kéo vì như vậy chỉ làm bằng kính hẹp lại chứ không mỏng đi. Lúc này phải dùng trục giữ song song với tăng lực kéo(xem hình sau):



Bằng kính trước tiên bị làm lạnh ở vị trí nhất định đến nhiệt độ 700°C(η= 10⁸η) , sau đó đốt nóng lại đến nhiệt độ 850°C(η=10⁶η) và dùng các cặp trục kéo rộng ra đồng thời tăng lực kéo. Như vậy có thể sản xuất được những bằng kính có chiều dày <2mm.

Tại sao lại dùng thiếc nóng chảy mà không dùng kim loại nào khác ?

Để tìm được thiếc đã phải trải qua nhiều kiểm nghiệm với nhiều kim loại khác nhau. Những điều cần quan tâm là điểm nóng chảy, điểm bay hơi, khối lượng riêng và áp suất hơi. Phải tìm kim loại có trạng thái lỏng ở khoảng nhiệt độ 600-1050°C, có khối lượng riêng lớn hơn thủy tinh, áp suất hơi ở nhiệt độ làm việc cao nhất phải thấp nhất. Những điều kiện ấy tạm thời thấy thiếc là phù hợp nhất, thế công cuộc tìm kiếm chưa thể chấm dứt vì thiếc còn bị hạn chế nhiều mặt. Thiếc hòa tan ôxy rất tốt ở nhiệt độ cao. Thiếc dễ bị ôxy hóa thành SnO đến SnO₂ . Đặc biệt ở nhiệt độ 600°C ôxyt

thiếc dạng rắn (SnO_2) đã bám vào bề mặt dưới của băng kính gây nguy hiểm khi kéo băng kính ở cuối bể thiếc. Mặt khác nếu lượng oxy trong bể thiếc lớn thì băng kính sẽ hấp thụ nhiều SnO và sau này khi gia công nhiệt ở nhiệt độ lớn hơn 600°C (trường hợp tối kính) sẽ bị rỗ hoa do oxy hóa SnO lên SnO_2 . Vì vậy phải đảm bảo lượng oxy trong môi trường bể thiếc sao thấp nhất. Nghĩa là không gian bể phải chứa hoàn toàn là khí trơ. Thường dùng khí nitơ.

Một bất lợi nữa là lượng lưu huỳnh có trong thiếc. Lưu huỳnh sẽ kết hợp với thiếc thành SnS cùng với SnO thoát vào không gian bể làm thay đổi thành phần môi trường không gian bể thiếc. Vấn đề tiếp theo là sự khử những hơi này và sự ngưng tụ hơi thiếc trên vòm bể. Thiếc ngưng tụ trên vòm bể hay ở những nơi lạnh hơn sẽ rớt từng giọt xuống băng kính. Do vậy kiểm tra độ sạch của không gian bể cũng rất quan trọng.

b/ Kéo ống và kéo đĩa

Ống và đĩa thủy tinh có thể tạo hình bằng phương pháp kéo thủ công, kéo tự động. Phương pháp kéo tự động có kéo đứng, kéo ngang, kéo đứng ngang (Vello). Phổ biến nhất là kéo ngang.

Phương pháp kéo ngang hay kéo Danner:

Đây là phương pháp tự động sản xuất các loại bóng đèn, bóng đèn điện tử, ống huỳnh quang, bao bì dược phẩm, làm dụng cụ phòng thí nghiệm...

Thủy tinh được nấu trong lò bể liên tục với năng suất tương đối lớn. Từ bể sản xuất thủy tinh lỏng chảy qua cửa nhỏ đến máng rồi chảy lên thiết bị tạo hình (ống sămôt), hoặc thủy tinh từ bể sản xuất chảy vào bể nhỏ đặc biệt để đồng nhất và ổn định nhiệt rồi mới chảy vào máng đến ống sămôt. Thủy tinh lỏng chảy thành dòng trên bề mặt ống sămôt quay chậm. Nhờ ống đặt nghiêng $10-16^\circ$ và quay tròn thủy tinh chảy trên ống sẽ tạo một lớp đều đặn sau đó chảy xuống phía dưới và được đỡ vào hàm ú. Từ đầu trên ống sămôt khí nén được đưa vào để thổi thành ống rỗng.

Phương pháp này có thể dùng cho tất cả các loại thủy tinh, từ thủy tinh thông thường đến thủy tinh kỹ thuật khó tính. Chỉ yêu cầu là nhiệt độ làm việc phải cao hơn nhiệt độ đường lỏng khoảng $60-80^\circ\text{C}$. Nếu 2 nhiệt độ này trùng nhau thì bề mặt bên trong ống sẽ bị kết tinh vì lớp thủy tinh sát ống sămôt có độ nhót lớn nhất, chảy chậm nhất nên đủ thời gian để phát triển tinh thể. Với những sản phẩm cần gia công tiếp phải chọn thành phần thủy tinh sao cho trong quá trình gia công nhiệt sau này trên ngọn lửa bề mặt không bị mờ. Thường dùng nhiều Al_2O_3 hơn.

Kết quả tối ưu trong sản xuất phụ thuộc vào các thông số chính:

-Khối lượng và nhiệt độ thủy tinh ($\eta=10^{4,7} - 10^{5,3}p$) chảy trên ống sămôt, sự phân bố nhiệt độ dọc theo ống

-Tốc độ quay của ống sămôt và tốc độ kéo ống.

-Áp suất không khí thổi trong ống.

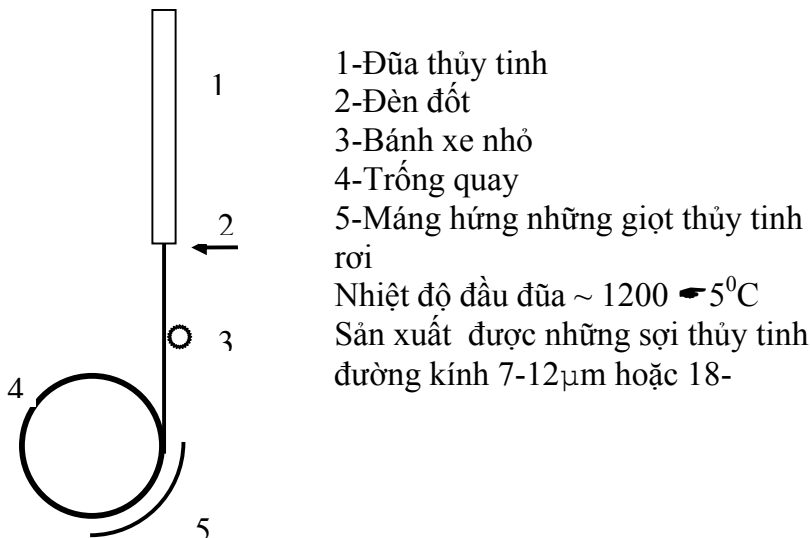
-Độ nghiêng và độ cao của ống sămôt so với đường kéo và điểm tiếp xúc của ống sămôt với đường kéo.

Ống sămôt (hoặc bằng corhart hoặc thép hay silimanit) có dạng hình trụ dài hay chóp cụt có chiều dài ~ 60-70cm. Ống càng dài thì lớp thủy tinh bao quanh ống càng đều đặn, kích thước ống thủy tinh kéo được chênh lệch ít nhưng chỉ đến 80cm. Nếu ống dài hơn nữa sẽ có xu hướng kết tinh trên ống và một số cấu tử sẽ bay hơi.

c/ Kéo sợi: Sản xuất sợi thủy tinh

Sợi thủy tinh đầu tiên được sản xuất ở Ai cập vào khoảng 1600 trước công nguyên. Họ kéo từ đĩa thủy tinh. Đĩa thủy tinh có đường kính 4mm được đốt nóng một đầu bằng đèn đốt. Sợi được kéo lên trống quay có đường kính 1m và rộng 10cm. Trống quay điều khiển bằng tay, vận tốc 600-800v/phút được khoảng

2.500m/phút.



- 1-Đũa thủy tinh
 - 2-Đèn đốt
 - 3-Bánh xe nhỏ
 - 4-Trống quay
 - 5-Máng hứng những giọt thủy tinh rơi
- Nhiệt độ đầu đũa ~ 1200 - 5⁰C
 Sản xuất được những sợi thủy tinh đường kính 7-12µm hoặc 18-

Ngày nay người ta kéo từ thuyền (thuyền bằng Pt, Pt-Rh, sãmôt hoặc vật liệu chịu lửa khác) hoặc từ máng dẫn.

6.3.2 Tạo hình bằng phương pháp cán

a/ Cán gián đoạn:Chỉ dùng để sản xuất các tấm thủy tinh đặc biệt như thủy tinh quang học, thủy tinh màu, thủy tinh đục...

Thủy tinh được nấu trong các nồi có dung tích >1tấn. Khi cán người ta cẩu cả nồi thủy tinh đã được làm lạnh đến nhiệt độ tạo hình ra khỏi lò và đổ lên bàn cán rồi dùng trục cán. Trục có gờ để đảm bảo chiều dày. Phương pháp cán giữa 2 trục ưu điểm hơn, thủy tinh được làm lạnh đều hơn, ddeefowif gian thủy tinh tiếp xúc với kim loại ngắn hơn nên chất lượng bề mặt khá hơn. Tuy nhiên cả 2 phương pháp này cho năng suất thấp.

b/ Cán liên tục: Dùng sản xuất các tấm thủy tinh trong suốt, kính in hoa, kính có cốt thép với năng suất lớn. Thủy tinh lỏng sau khi đã đạt yêu cầu chảy từ lò vào máng tràn rồi đi vào giữa các trục cán hoặc giữa bàn cán với trục cán thành băng kính và liên tục đưa vào hầm ủ, sau đó được cắt thành từng tấm.

Với phương pháp sản xuất này, băng kính được tạo hình ở nhiệt độ khá cao khoảng 1100-1200⁰C trong thời gian ngắn nên khả năng kết tinh của thủy tinh không phải là mối đe dọa đáng kể như các phương pháp kéo. Dùng thủy tinh ngắn thích hợp. Năng suất cao gấp 5-10 lần phương pháp kéo (trừ kéo nổi). Nhược điểm của phương pháp này là khó sản xuất loại kính có chiều dày <3mm và sau khi cán xong phải qua quá trình đánh nhẵn bề mặt.

6.3.3 Tạo hình bằng phương pháp thổi

Đây là phương pháp được sử dụng rộng rãi để tạo hình các sản phẩm rỗng có hình dạng, kích thước và công dụng khác nhau.

a/Phương pháp thổi thủ công: Thổi có khuôn và không khuôn. Gồm các bước:

-Dùng ống thổi kim loại lấy thủy tinh ra khỏi nồi. Lượng thủy tinh lấy ra theo kinh nghiệm phải vừa đủ, đồng nhất, không vẩn, không bọt.

-Lăn mẫu trên tấm kim loại để bề mặt nhẵn có hình dáng cần thiết ứng với loại sản phẩm, tạo cho thủy tinh có độ nhót cần thiết để thổi.

-Tùy loại sản phẩm lớn, bé, đơn giản hay phức tạp mà lấy mẫu 1,2,3 lần.

- Thổi không khí vào để bóng thủy tinh có dạng gần như hình cầu và kích thước tăng lên. Quay bóng quanh trục ống để hình dạng bóng được đối xứng, khắc phục được tác dụng của lực trọng trường. Giữ bóng ở vị trí thẳng đứng, bóng chún xuống dưới để bóng dài thêm ra, đáy bóng nguội bớt đi và thành mỏng lại. Đu đưa bóng cũng nhằm mục đích trên nhưng không đưa quá mạnh để tránh tác dụng của lực li tâm. Tùy thực tế sẽ thay đổi thời gian, tốc độ, biên độ của các thao tác trên và có thể thổi nhiều, ít, hoặc ngừng thổi lúc tạo hình. Trong quá trình tạo hình thủy tinh sẽ nguội nhanh, nếu cần thiết phải đốt nóng lại.

Nếu dùng khuôn sẽ đơn giản hơn vì hình dáng sản phẩm quyết định bởi hình dáng khuôn.

b/ Phương pháp thổi cơ khí: Giọt thủy tinh vào khuôn sơ hình có khuôn cổ, được nén hoặc hút để tạo thành cổ chai. Tiếp theo tiến hành thổi để tạo phôi sơ hình. Sau đó chuyển sang khuôn hoàn thành, ở đây phôi được thổi lần nữa để thành sản phẩm. Mọi thao tác trên được thực hiện do máy móc.

6.3.4 Phương pháp ép

Giọt thủy tinh rơi vào khuôn, dùng chày ép để dàn mỏng và tạo hình sản phẩm. Phương pháp này dùng để tạo hình các sản phẩm rỗng, miệng rộng, chiều cao sản phẩm nhỏ thành dày.

Kết hợp phương pháp ép với phương pháp thổi người ta tạo ra phương pháp ép thổi. Quá trình ép ban đầu tạo miệng sản phẩm và phôi sơ hình. Quá trình thổi sẽ tạo ra sản phẩm có hình dạng yêu cầu.

6.3.5 Tạo hình bằng phương pháp ép li tâm

Thủy tinh lỏng được đưa vào khuôn quay với tốc độ lớn (800-1200vòng/phút). Do tác dụng của lực li tâm thủy tinh sẽ bị ép vào thành khuôn và tạo sản phẩm. Phương pháp này được sử dụng phổ biến để tạo hình các sản phẩm có dạng tròn xoay.

Chương 7: Ủ và tôi sản phẩm thủy tinh

7.1 Ủ thủy tinh

7.1.1 Ứng suất bên trong thủy tinh

Khi làm lạnh nhanh một mẫu thủy tinh đang nóng, lớp ngoài của nó sẽ bị nguội nhanh hơn lớp bên trong. Sự chênh lệch nhiệt độ ấy do thủy tinh dẫn nhiệt rất kém. Do sự nguội lạnh không đều của lớp bề mặt và lớp bên trong, trong thủy tinh xuất hiện ứng suất kéo và nén. Khi quá trình làm lạnh hoàn toàn kết thúc, nhiệt độ lớp trong và lớp ngoài bằng nhau ứng suất có thể còn lại (nếu là ứng suất vĩnh viễn) hoặc có thể biến mất (ứng suất tạm thời).

Ứng suất vĩnh viễn là ứng suất nảy sinh trong quá trình chuyển thủy tinh từ trạng thái dẻo sang trạng thái giòn. Khi đó tính linh động của thủy tinh dần dần biến mất.

Ứng suất tạm thời nảy sinh trong quá trình tiếp tục làm lạnh thủy tinh ở trạng thái giòn, khi đó thực tế độ linh động của thủy tinh đã bằng không.

Xét quá trình phát sinh ứng suất vĩnh viễn trong một quả cầu thủy tinh ở trạng thái nửa mềm. Khi làm lạnh nhanh lớp vỏ bên ngoài sẽ nguội nhanh hơn rất nhiều so với nhân bên trong. Từ khi bắt đầu làm lạnh đến khi thủy tinh còn khả năng biến dạng dẻo, lớp ngoài sẽ bị biến dạng và co lại khá nhiều. Nhân bên trong lúc đó vẫn còn linh động và giữ được thể tích ban đầu. Tiếp tục làm lạnh nhân cũng sẽ co lại nhưng bây giờ lại bị sức chống lại của lớp vỏ cứng bên ngoài nên nhân không co lại được, khi bị làm lạnh nó vẫn giữ một thể tích lớn hơn thể tích tại nhiệt độ tương ứng. Do đó trong nhân sẽ xuất hiện ứng suất kéo còn lớp vỏ ngoài bị nhân kéo vào bên trong nên nó chịu ứng suất nén.

Ứng suất tạm thời phát sinh khác với ứng suất vĩnh viễn. Khi có sự chênh lệch nhiệt độ do làm lạnh, lớp thủy tinh nguội ở bề ngoài co lại còn lớp bên trong sẽ chống lại sự co ấy. Vì ở trạng thái giòn, thủy tinh không thể biến dạng dẻo được nên lớp ngoài không thể co lại đến mức cần thiết và trở nên bị kéo. Lớp bên trong lúc đó trở thành bị nén.

Ứng suất tạm thời quá lớn sẽ làm cho sản phẩm bị nứt vỡ một cách nhanh chóng, trong khi đó nếu ứng suất vĩnh viễn quá lớn có thể làm sản phẩm vỡ ngay mà cũng có thể mãi sau này mới gây tác dụng phá vỡ (khi gia công cơ học hay khi sử dụng). Thực tế sản phẩm thủy tinh ít bị phá hủy bởi ứng suất tạm thời vì khi nhiệt độ cân bằng, ứng suất này cũng biến mất. Đa số trường hợp thủy tinh bị vỡ là do ứng suất vĩnh viễn gây ra.

Tốc độ làm lạnh càng lớn, sản phẩm càng dày thì sự chênh lệch nhiệt độ lớp trong và lớp ngoài càng lớn ứng suất tạo thành càng lớn. Khi làm lạnh chậm ứng suất nội xuất hiện càng ít và khi làm lạnh rất chậm nhiệt độ bên trong bên ngoài không chênh lệch nên ứng suất cũng sẽ bị loại trừ. Thực tế không cần đòi hỏi phải loại trừ triệt để ứng suất trong sản phẩm thủy tinh. Tùy theo hình dáng, giá trị sử dụng và điều kiện làm việc của sản phẩm mà có thể cho phép ứng suất còn lại đến một mức độ xác định nào đó.

Vậy, ủ là quá trình gia công nhiệt để cho ứng suất nội trong sản phẩm thủy tinh ở mức độ đảm bảo sự làm việc lâu dài và bền vững. Trong điều kiện sản xuất, ủ là quá trình làm lạnh sản phẩm mới được tạo thành hình đến nhiệt độ môi trường với lượng ứng suất tồn tại cho phép.

Ứng suất có thể đo bằng đơn vị cơ học [KG/cm²] hoặc đơn vị quang học [$\mu\text{m}/\text{cm}$] hay [nm/cm]. (Theo đơn vị quang học là tính độ lưỡng chiết $D = (n_1 - n_2) = \Delta/d$).

Ứng suất phá hủy thủy tinh vào khoảng 700 KG/cm² hoặc 2000nm/cm. Khi ủ tốt trong sản phẩm thủy tinh còn lại khoảng 5% ứng suất phá hủy, nghĩa là còn ~ 15-30KG/cm² hay 50-100nm/cm.

7.1.2 Nhiệt độ ủ cao, nhiệt độ ủ thấp, phương pháp xác định

Để thiết lập chế độ ủ của một loại sản phẩm thủy tinh nào đấy trước hết cần xác định khoảng nhiệt độ có thể nảy sinh hoặc loại trừ được ứng suất vĩnh viễn. Khoảng nhiệt độ đó phụ thuộc vào thành phần thủy tinh và gọi là khoảng nhiệt độ ủ. Khoảng nhiệt độ ủ được giới hạn bởi nhiệt độ ủ cao và nhiệt độ ủ thấp.

Nhiệt độ ủ cao tương ứng với độ nhớt của thủy tinh vào khoảng 10¹³p. Tại nhiệt độ này sau 5 phút ứng suất giảm 1/10 ứng suất ban đầu. Nhiệt độ ủ thấp tương ứng với độ nhớt 10^{14,5}-10¹⁵p, khi đó để giảm 1/10 ứng suất cần một thời gian 100 lần lớn hơn so với ở nhiệt độ ủ cao. Có thể ủ ở nhiệt độ giới hạn ứng với độ nhớt 10¹⁶p nhưng rất chậm. Tại nhiệt độ ủ giới hạn thời gian để ứng suất giảm đi 1/10 lớn gấp 1000 lần thời gian ứng với nhiệt độ ủ cao.

Về mặt lý thuyết, nhiệt độ ủ cao tương ứng với nhiệt độ giới hạn của trạng thái giòn (nhiệt độ tạo thủy tinh hay nhiệt độ chuyển hóa) T_g và vì vậy có thể xác định nhiệt độ đó trên đường cong giãn nở nhiệt. Để tránh biến sản phẩm thường chọn nhiệt độ ủ cao thấp hơn T_g khoảng 20-30⁰C.

Người ta có thể xác định khoảng nhiệt độ ủ bằng các phương pháp thực nghiệm và tính toán.

a/ Thực nghiệm : Có 3 phương pháp: Dùng phân cực kế, sợi thủy tinh và dilatomet thạch anh
-Dùng phân cực kế khảo sát độ phân cực, lưỡng chiết của mẫu thủy tinh. Sau đó cho mẫu thủy tinh có ứng suất vào lò điện đốt nóng dần và bằng phân cực kế theo dõi sẽ thấy ở nhiệt độ nào ứng suất bắt đầu mất, đó là nhiệt độ ủ thấp. Tiếp tục nâng nhiệt độ lên nữa đến một lúc ứng suất mất đi rất nhanh đó là điểm nhiệt độ ủ cao.

-Dùng sợi thủy tinh dài L= 20cm, đường kính d= 0,055-0,75cm treo trong lò điện thẳng đứng, bên dưới treo quả cân 1kg, tốc độ nâng nhiệt trong lò 4⁰C/phút sẽ giãn dài với vận tốc $v=7,9.10^{-8}L/d^2$ [cm/phút]. Nhiệt độ trong lò lúc này là nhiệt độ ủ dưới của thủy tinh ấy và tương ứng với độ

nhớt $\eta=10^{14,5}$ p. Tương tự như trên nhưng sợi thủy tinh giãn dài với tốc độ $v=2,5 \cdot 10^{-6}$ L/d²[cm/phút] tương ứng với $\eta=10^{13}$ p là nhiệt độ ủ trên.

Nhiệt độ biến dạng ứng với $\eta=10^{11,5}$ p là nhiệt độ mà sợi thủy tinh và lò tương tự nhưng vật treo ở dưới chỉ 100g sẽ giãn dài với vận tốc $v=7,9 \cdot 10^{-6}$ L/d²[cm/phút]

-Dùng dilatomet thạch anh (xem phần thí nghiệm)

b/ Tính toán

Xác định gần đúng nhiệt độ ủ cao của một thủy tinh khi biết nhiệt độ ủ cao của một loại thủy tinh khác có thành phần hóa tương tự. Chúng ta biết rằng khi thay thế 1% SiO₂ bằng 1% ôxyt khác độ nhớt của thủy tinh sẽ thay đổi vì thế nhiệt độ ủ cao cũng thay đổi theo. Số liệu tính toán cho trong bảng sau:

Bảng 7.1: Sự thay đổi nhiệt độ ủ cao theo thành phần hóa của thủy tinh

Ôxyt	Hàm lượng ôxyt[%]									
	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	30-35	35-40	40-50	50-60
Na ₂ O	-	-	-4	-4	-4	-4	-4	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-3	-3	-3	-	-	-	-
MgO	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	-	-	-	-	-
CaO	7,8	6,6	4,2	1,8	0,4	-	-	-	-	-
ZnO	2,4	2,4	2,4	1,8	1,2	0,4	-	-	-	-
BaO	1,4	-	-1,12	-0,9	-1,1	-1,6	-2,0	-2,6	-	-
PbO	-0,8	-1,4	-1,8	-2,4	-2,6	-3	-3	-3,1	-3,1	-
B ₂ O ₃	8,2	4,8	2,6	0,4	-1,5	-1,5	-2,6	-2,6	-3,8	-3,1
Al ₂ O ₃	3,0	3,0	3,0	3,0	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-0,6	-1,7	-2,2	-2,8	-	-	-	-

Bảng này chỉ ra sự thay đổi nhiệt độ ủ cao của thủy tinh có thành phần xác định khi thay thế 1% SiO₂ bằng 1% ôxyt khác. Ngoài ra sự ảnh hưởng của các ôxyt đó còn phụ thuộc vào hàm lượng của chúng trong thủy tinh.

Nhiệt độ ủ cao của thủy tinh có thành phần hóa khác nhau cho theo bảng sau:

Bảng 7.2 : Nhiệt độ ủ cao của một số loại thủy tinh

Số	Hàm lượng % khối lượng									
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	T ⁰ ủ cao
1	64,5	7	-	10	7	-	-	11,5	-	630
2	62,43	13,65	-	0,62	8,9	-	0,08	6,26	8,06	610
3	71	-	0,3	-	10,1	--	-	-	18,6	610
4	73,31	2,05	-	0,65	8,4	-	0,07	6,14	9,38	588
5	74,74	-	-	0,45	10,38	-	0,21	14,22	-	581
6	68,52	2,5	-	-	10,26	-	2,1	16,52	-	570
7	73,96	2,67	-	-	9,4	-	0,09	13,54	-	562
8	74,07	-	-	5,23	7,91	-	0,07	12,72	-	560
9	72	8,15	0,2	-	1,55	0,45	-	7,2	10,45	560
10	68,95	11	0,35	BaO=2,8		-	-	10,4	6,5	560
11	75	-	-	0,93	7,52	1,64	0,07	14,84	-	524
12	52,95	1,45	0,25	PbO=35,75		-	-	-	9,6	490
13	67,5	-	0,2	PbO=12,3		-	-	15,4	-	460

Ví dụ: Tính nhiệt độ ủ cao của thủy tinh có thành phần % như sau:

SiO₂ 71,18 ; Al₂O₃ 1,6 ; Fe₂O₃ 0,15 ; CaO 6,4 ; MgO 4,5 ; Na₂O 15,2

Từ bảng trên tìm thủy tinh có thành phần tương tự. Đó là thủy tinh số 11 có thành phần % : SiO₂ 75 ; Al₂O₃ 0,93 ; Fe₂O₃ 0,07 ; CaO 7,52 ; MgO 1,64 ; Na₂O 14,84 ; t⁰ủ cao 524⁰C.

Theo bảng 7.2:+ Với hàm lượng Na₂O trong giới hạn 10-15% thì cứ 1%Na₂O làm nhiệt độ ủ cao giảm đi 4⁰C. Thủy tinh đã cho có hàm lượng Na₂O lớn hơn ở thủy tinh 11 vì thế nhiệt độ ủ cao giảm đi -4(15,2-14,84)=-1,4⁰C .

+ 1% Al₂O₃ làm tăng nhiệt độ ủ trên lên 3⁰C. Vì vậy nhiệt độ ủ của thủy tinh đã cho tăng lên 3(1,6-0,93) = 2⁰C .

+ Trong giới hạn 5-10% , 1% CaO làm tăng nhiệt độ ủ lên 6,6⁰C. Lượng CaO trong thủy tinh đã cho nhỏ hơn thủy tinh 11 nên nhiệt độ ủ sẽ giảm đi 6,6 (6,4-7,72)=-7,4⁰C.

+ 1% MgO làm tăng nhiệt độ ủ lên 3,5⁰C. Do vậy nhiệt độ ủ của thủy tinh đang tính tăng lên 3,5 (4,3-1,64) = 9,3⁰C.

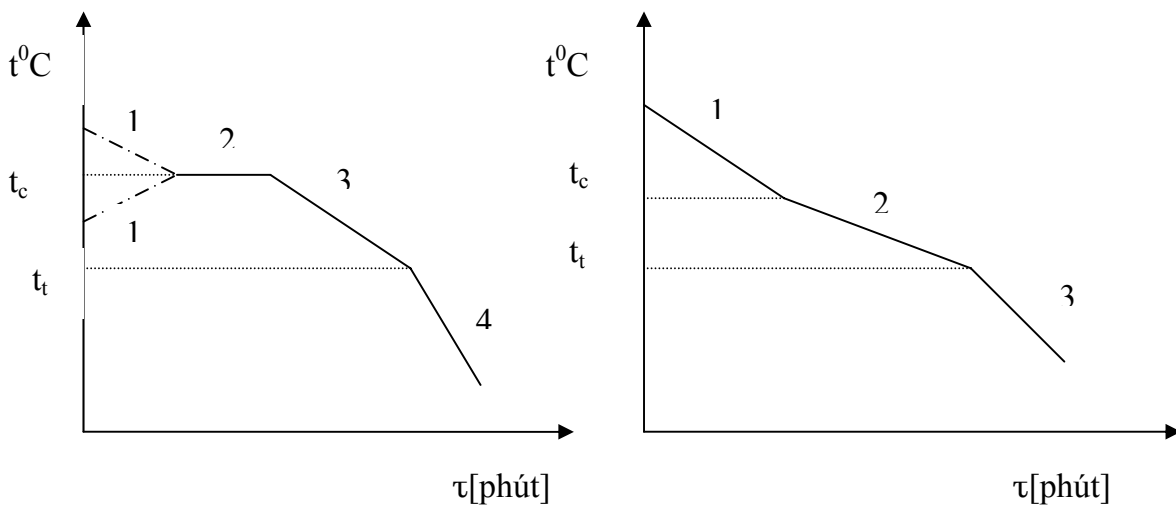
+ Trong phạm vi 0-5% Fe₂O₃ không làm thay đổi nhiệt độ ủ.

Vậy, nhiệt độ ủ cao cần tìm là: 524-1,4+2-7,4+9,3=526,5⁰C.

Nhiệt độ ủ dưới của các loại thủy tinh thông dụng theo số liệu lí thuyết thường thấp hơn nhiệt độ ủ trên 48-58⁰C. Trong thực tế thường lấy 100⁰C cho thủy tinh thường. Thủy tinh quang học chọn 150⁰C.

7.1.3 Chế độ ủ thủy tinh

Đa số sản phẩm thủy tinh được ủ theo 4 giai đoạn:



Giai đoạn 1: Là giai đoạn đốt nóng hoặc làm lạnh sản phẩm đến nhiệt độ ủ cao đã tính với tốc độ không gây ra hiện tượng nứt vỡ.

Giai đoạn 2: Lưu sản phẩm ở nhiệt độ ủ cao trong thời gian nhất định để giảm ứng suất đến mức cho phép.

Giai đoạn 3: Làm lạnh chậm. Làm lạnh sản phẩm với tốc độ sao cho không có sự tạo thành ứng suất vĩnh viễn vượt quá mức cho phép.

Giai đoạn 4: Giai đoạn làm lạnh nhanh. Làm lạnh sản phẩm với tốc độ lớn hơn nhưng đảm bảo để ứng suất tạm thời không lớn quá mức cho phép.

Trong trường hợp kéo kính tấm thực hiện chế độ ủ 3 giai đoạn: Làm lạnh đến nhiệt độ bắt đầu ủ, làm lạnh chậm, làm lạnh nhanh.

Để xây dựng đường cong ủ cho mỗi loại sản phẩm cần tính toán thời gian ủ với từng giai đoạn:

Giai đoạn 1: Đốt nóng hoặc làm lạnh sản phẩm đến nhiệt độ ủ caovowis vận tốc

$$V_1 = 20/a^2 \rightarrow 30/a^2 \text{ [}^\circ\text{C/phút]}$$

Giai đoạn 2: Lưu sản phẩm thủy tinh ở nhiệt độ ủ cao

$$\tau = 70 \rightarrow 120a^2 \text{ [phút]}$$

Đối với thủy tinh kỹ thuật ứng suất cho phép 10nm/cm

$$\tau = 150 a^2 \text{ [phút]}$$

Giai đoạn 3: Làm lạnh chậm

$$V_3 = 0,33/a^2 \rightarrow 1,3/a^2 \text{ [}^\circ\text{C/phút]}$$

Giai đoạn 4: làm lạnh nhanh

$$V_4 = 10/a^2 \text{ [}^\circ\text{C/phút]} ; \text{ thực tế thường lấy } 20\text{-}30 \text{ [}^\circ\text{C/phút]}$$

Ở đây a là kích thước hướng của sản phẩm [cm]. Nếu làm lạnh cả 2 phía tấm thủy tinh thì a=1/2 chiều dày thành sản phẩm. Nếu làm lạnh một phía, ống rỗng, quả cầu rỗng a=s=r₂-r₁.

Sản phẩm là ống đặc, quả cầu đặc a=r. *Chú ý phải lấy kích thước nơi có chiều dày lớn nhất*

7.2 Tôi sản phẩm thủy tinh

7.2.1 Vấn đề làm tăng độ bền của sản phẩm thủy tinh

Trong sinh hoạt hàng ngày, chúng ta thường thấy một số kiểu cốc, chén, đĩa...thủy tinh hay kính ô tô rất bền, nhưng khi vỡ ra thì không là những mảnh sắc nhọn như các loại thông thường ta hay gặp mà vỡ vụn thành nhiều mảnh nhỏ, cạnh tù – đó là thủy tinh tôi – một loại thủy tinh được làm bền bằng phương pháp gia công nhiệt. Hiện nay trên thế giới vấn đề làm bền thủy tinh đang rất được chú trọng. Điều này được giải thích trước hết là vì thủy tinh là vật liệu điển hình có độ bền lí thuyết khoảng 1400KG/mm², nhưng độ bền thực tế (thủy tinh thông thường) thường chỉ khoảng 7-14KG/mm². Sở dĩ thủy tinh có độ bền kém như vậy là do trên bề mặt sản phẩm có những khuyết tật cấu trúc - những vết nứt cực nhỏ gọi là những vết nứt Griffith. Tại đó có hiện tượng tập trung ứng suất làm thủy tinh dễ vỡ. Mặt khác, thủy tinh chịu nén tốt hơn chịu kéo. Khi nén vết nứt bị ép phong kín lại, còn khi bị kéo vết nứt bị kéo giãn ra lớn lên gây vỡ. Vì vậy, nếu khắc phục được khuyết tật bề mặt hoặc tạo ra ứng suất nén dư khá lớn trên bề mặt sản phẩm thì sản phẩm thủy tinh sẽ trở nên bền vững hơn. Đó cũng chính là hai trong các phương pháp làm tăng độ bền của thủy tinh .

Phương pháp loại bỏ các khuyết tật bề mặt bằng cách cho ăn mòn bề mặt tới độ sâu tối ưu cho phép nói chung ít hiệu quả, vì bề mặt thủy tinh sau khi ăn mòn thường không ổn định và rất nhạy đối với các tác động cơ, nhiệt hoặc rất dễ bị thoái hóa. Khắc phục nhược điểm ấy có thể bằng cách phủ màng hữu cơ trong suốt hay phương pháp sản xuất kính nhiều lớp. Thực tế việc phủ màng hữu cơ chỉ có tác dụng tốt đối với thủy tinh sợi.

Để tạo ứng suất nén trên bề mặt, người ta có thể dùng 6 phương pháp: Tôi, trao đổi ion trên lớp bề mặt, kết tinh bề mặt, thay đổi hóa trị của ion lớp bề mặt, phủ một lớp men có hệ số giãn nở nhiệt nhỏ hơn , kết hợp hai hay nhiều phương pháp trên với nhau.

□Phương pháp trao đổi ion bề mặt có thể tiến hành gia công sản phẩm theo hai điều kiện nhiệt độ khác nhau:

+ t⁰ < t⁰ ủ dưới: Chủ yếu là thay thế các ion kiềm có bán kính nhỏ hơn trên bề mặt thủy tinh bằng các ion kiềm có bán kính lớn hơn để tạo ứng suất nén trên bề mặt, bằng cách cho thủy tinh đi qua muối nóng chảy của kim loại sẽ thay thế. Ví dụ: Thay Na⁺ bằng K⁺ .

+ t⁰ > t⁰ ủ dưới: Tạo ứng suất nén do tạo thành lớp bên trong và lớp bề mặt có độ giãn nở nhiệt khác nhau hay còn gọi là phương pháp khử kiềm bề mặt. Bằng cách đốt nóng thủy tinh trong môi

trường SO₂ hay SO₃ ẩm ở nhiệt độ trên 500⁰C. Kiểm trên lớp bề mặt thủy tinh sẽ khuếch tán ra ngoài tác dụng với SO₃ tạo sulfat natri dễ tan. H⁺ sẽ thay kiềm Na⁺ trong thủy tinh. Lớp bề mặt sẽ nghèo kiềm nên có hệ số giãn nở nhiệt nhỏ hơn ban đầu. Trong quá trình làm lạnh lớp ngoài sẽ thành lớp có ứng suất nén

□ Phương pháp thay đổi hóa trị của ion lớp bề mặt: Dùng Sn²⁺ thay thế Na⁺ của thủy tinh trong môi trường khử, sau đó tạo môi trường ôxy hóa để đưa Sn²⁺ thành Sn⁴⁺.

□ Tạo lớp bề mặt có ứng suất nén dư theo phương pháp đơn giản của Shott bằng cách phủ lên bề mặt thủy tinh một lớp men có hệ số giãn nở nhiệt nhỏ hơn. Thường sử dụng trong sản xuất bát đĩa tráng men.

□ Kết tinh bề mặt: Sản phẩm thủy tinh qua gia công nhiệt ở những nhiệt độ thích hợp sẽ tạo ra trên bề mặt các vi tinh thể như β-Evikriptit Li₂O.Al₂O₃.2SiO₂ hay Spodumen Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂.

□ Kết hợp: Người ta có thể kết hợp 2 hay nhiều phương pháp trên để đạt hiệu quả làm bền cao hơn. Ví dụ: Kết hợp tôi (sẽ trình bày sau) với ăn mòn bề mặt, kết tinh bề mặt với trao đổi ion.

Nhược điểm của phương pháp trao đổi ion và kết tinh bề mặt là phải sử dụng tới một số loại thủy tinh có thành phần hóa đặc biệt (chủ yếu là thủy tinh cao nhôm) trong công nghiệp ít dùng. Các phương pháp khác như phun men, phun huyền phù lên bề mặt, làm bền trong năng lượng cao, bắn phá bằng neutron, gia công trong điện trường, làm bền bằng bức xạ tử ngoại ... còn chưa phổ biến, còn đòi hỏi loại thủy tinh có thành phần đặc biệt và các điều kiện kỹ thuật cao. Riêng phương pháp gia công nhiệt – tôi thủy tinh - là tương đối đơn giản, dễ thực hiện và hiệu suất làm bền cao.

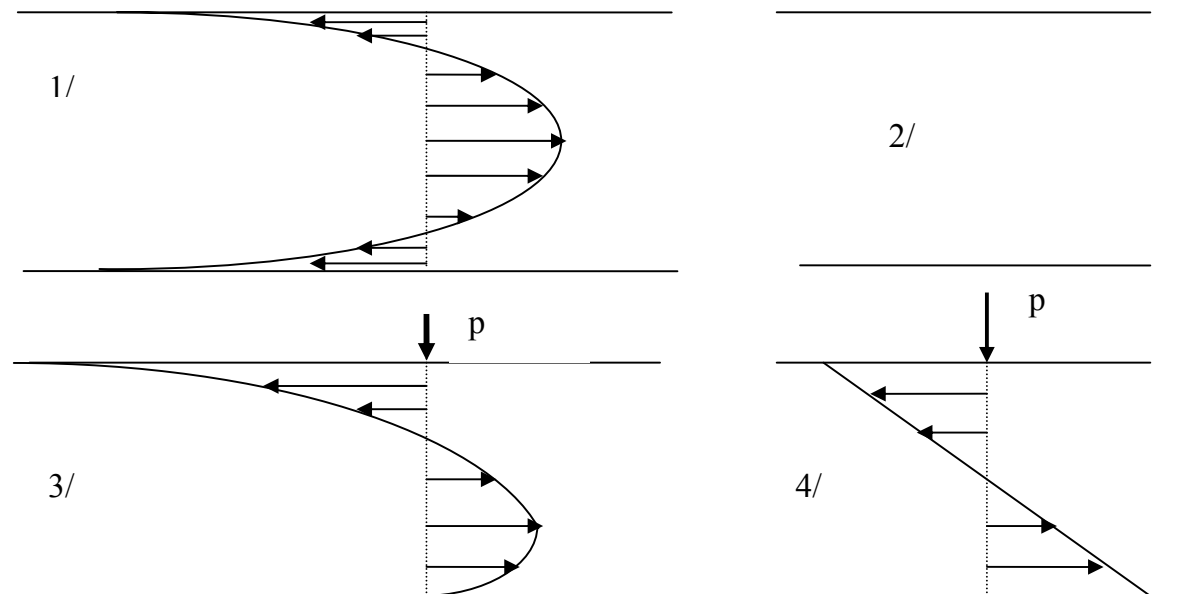
7.2.2 Nguyên tắc tôi thủy tinh

Tôi thủy tinh là quá trình gia công nhiệt (đốt nóng và làm lạnh nhanh) để tạo ứng suất nén dư lớn ở lớp bên ngoài và ứng suất kéo ở bên trong một cách thật đều đặn. Có thể giải thích sự tăng độ bền cơ, nhiệt của thủy tinh tôi như sau:

Cho kính tấm đã tôi và chưa tôi

Nén (-)

Kéo (+)



1/ Là mẫu thủy tinh tôi, ứng suất phân bố theo đường cong parabol.

2/ Là mẫu thủy tinh ủ lí tưởng coi như không có ứng suất

3/ và 4/ Sự phân bố lại ứng suất trong thủy tinh tôi và ủ dưới tác dụng một lực p thẳng đứng lên bề mặt mẫu. Ta thấy:

+ Ở mẫu ủ: Xuất hiện một ứng suất tạm thời. Lớp trên chịu lực nén cực đại. Lực nén giảm dần, bằng không ở tâm mẫu, ở nửa dưới mẫu chịu ứng suất kéo và tăng dần từ tâm ra đến mặt ngoài. Lớp thủy tinh ở dưới chịu ứng suất nén cực đại.

+ Ở mẫu tôi: Lớp mặt phía trên của mẫu bị nén sẽ chịu chung cả 2 lực nén (vĩnh viễn và tạm thời). Vì thế ứng suất nén lớn hơn rất nhiều so với mẫu ủ bị nén. Cực đại ứng suất kéo bị dịch vào phía trong và có giá trị nhỏ hơn mẫu ủ.

Như vậy, dưới ảnh hưởng của lực nén, mẫu tôi bị nén ở phía trên nhiều hơn và bị kéo ở phía dưới ít hơn so với mẫu ủ. Mặt khác thủy tinh có khả năng chịu nén tốt hơn chịu kéo khoảng 10 lần nên ta có thể hiểu được vì sao thủy tinh tôi có độ bền cao hơn.

Độ bền cơ và độ bền nhiệt của thủy tinh tôi phụ thuộc vào mức độ tôi Δ, tức giá trị ứng suất trong thủy tinh và được biểu diễn bằng N/cm mà 1N = 540nm. Mức độ tôi càng cao độ bền cơ bền nhiệt càng lớn. Mức độ tôi được xác định bằng đặc trưng phá hủy mẫu thử. Có 3 mức độ tôi: - Mức siêu tôi: Δ > 4N/cm. Loại này khi vỡ tạo thành hạt mịn gần như bột

-Mức tôi : Δ = 2 – 4 N/cm . Khi vỡ tạo hạt tròn không sắc cạnh.

-Mức bán tôi: Δ < 2 N/cm. Khi vỡ thành hạt dài còn sắc nhọn.

7.2.3 Quá trình tôi thủy tinh

Quá trình tôi thủy tinh gồm 2 giai đoạn:Giai đoạn đốt nóng và giai đoạn làm lạnh nhanh.

□**Giai đoạn đốt nóng:** Phải đốt nóng thật đồng đều sản phẩm cần tôi đến nhiệt độ tôi theo chế độ xác định. Nhiệt độ tôi phụ thuộc vào thành phần hóa của thủy tinh và bao giờ cũng lớn hơn nhiệt độ chuyển hóa T_g. Người ta thường lấy nhiệt độ tôi cao hơn nhiệt độ ủ trên khoảng 80-100⁰C. Cần xác định nhiệt độ tôi tối ưu, bởi vì nếu đốt quá nhiệt độ đó sản phẩm sẽ bị biến dạng mà mức độ tôi không đáng kể. Nếu đốt thấp hơn thì mức độ tôi không đạt, dễ gây nứt vỡ trong quá trình tôi. Thời gian lưu trong lò ở nhiệt độ tôi, tốc độ nâng nhiệt cũng giữ vai trò quan trọng. Đối với mỗi loại thủy tinh các định, thời gian lưu tỉ lệ với chiều dày sản phẩm cần tôi.

□**Giai đoạn làm lạnh nhanh:**Sau khi lưu sản phẩm cho cân bằng nhiệt độ trong thời gian xác định ở nhiệt độ tôi, ta làm lạnh nhanh sản phẩm ấy. Chế độ làm lạnh cần tính toán sao cho nhiệt lấy từ bề mặt sản phẩm là lớn nhất trong thời gian ngắn nhất.

Có thể tôi thủy tinh trong các môi trường làm lạnh khác nhau: Không khí, dầu, muối, kim loại. Nhưng phổ biến hơn cả là dùng không khí. Tùy theo sự phân bố của dòng không khí đi vào và hướng của nó đến bề mặt sản phẩm cần tôi mà có thể chia làm 4 phương pháp tôi như sau:

-**Tôi bằng đối lưu không khí:** Sản phẩm được làm lạnh tự nhiên do bức xạ ra môi trường xung quanh và do dòng đối lưu không khí chung quanh sản phẩm tạo thành nhờ sự đốt nóng cục bộ lớp không khí ở thành sản phẩm.

-**Tôi bằng luồng không khí:** Thổi nhiều luồng không khí dưới áp lực nhất định đi theo hướng vuông góc với bề mặt sản phẩm.

-**Tôi trung tâm:** Thổi một luồng không khí có áp lực lớn đi vào trung tâm bề mặt sản phẩm cần tôi.

-**Tôi tiếp xúc:** Thổi các luồng không khí đi theo hướng song song với bề mặt sản phẩm .

7.2.4 Ảnh hưởng của sự tôi lên tính chất của thủy tinh

-Bền cơ hơn thủy tinh ủ rất nhiều.

-Bền nhiệt: Chịu được sự thay đổi nhiệt độ đột ngột đến 270⁰C (thủy tinh thường chịu được ~ 70⁰C).

-Mật độ; Mật độ của thủy tinh tôi nhỏ hơn thủy tinh ủ. Vì khi tôi, thủy tinh tôi ở trạng thái cấu trúc tại nhiệt độ cao chưa kịp chuyển về cấu trúc ở trạng thái nhiệt độ thường nên thể tích lớn hơn.

-Độ cứng: Thủy tinh qua tôi có độ cứng vi điểm nhỏ hơn thủy tinh ủ ban đầu.

-Môđun đàn hồi E: $E_{tôi} < E_{ủ} \sim 8-10\%$

-Hệ số giãn nở nhiệt : $\alpha_{tôi} > \alpha_{ủ}$ vài %

-Độ dẫn điện: Thủy tinh tôi dẫn điện cao hơn thủy tinh ủ 2-3 lần.

-Chiết suất n; Chiết suất của thủy tinh tôi nhỏ hơn thủy tinh ủ.

-Độ bền hóa: Độ bền hóa của thủy tinh tôi kém hơn thủy tinh ủ 1,2 – 2 lần, vì liên kết của ion kiềm trong thủy tinh tôi yếu hơn trong thủy tinh ủ.

Chương 8: Gia công trang trí bề mặt sản phẩm thủy tinh

Để tạo ra một sản phẩm thủy tinh có tính thẩm mỹ cao, cũng như loại bỏ những khuyết tật trên bề mặt thủy tinh người ta thường dùng các phương pháp gia công trang trí bề mặt. Thường dùng:

+ Mài và đánh nhẵn thủy tinh bằng phương pháp cơ học, hoá học và đánh nhẵn bằng lửa. Bên cạnh đánh mài và nhẵn bề mặt thủy tinh người ta còn khoan lỗ, phun cát và tạo thủy tinh bông tuyết.

+ Tráng màng mỏng kim loại lên bề mặt thủy tinh bằng phương pháp vật lý. Ở đây tráng màng mỏng kim loại lên bề mặt thủy tinh bằng phương pháp bốc hơi và bằng phương pháp phun từ âm cực.

+ Ăn mòn mờ và in dấu.

+ Tráng màng mỏng SiO₂ lên bề mặt thủy tinh.

+ Tráng bạc mục đích tăng độ phản xạ ánh sáng cho thủy tinh.

+ Trang trí men màu và khuếch tán ion lên bề mặt thủy tinh.

8.1. MÀI VÀ ĐÁNH NHẼN CƠ HỌC

Mài là làm cho sản phẩm có hình dạng nhất định bề mặt sản phẩm đồng đều.

Đánh nhẵn là trả lại cho thủy tinh độ bóng loáng.

Hai quá trình này có bản chất khác nhau nhưng liên quan chặt chẽ với nhau, thường dùng để gia công bề mặt các sản phẩm thủy tinh cần độ truyền sáng cao như kính ô tô, kính trong các quầy hàng, gương soi,...

8.1.1. Mài thủy tinh

- **Bản chất của quá trình mài thủy tinh như sau:**

Với tác dụng của bàn mài và các hạt vật liệu mài tạo trên bề mặt thủy tinh các vết cắt và vết nứt. Tại các vết cắt và vết nứt đó trong quá trình mài thì sẽ bị bóc dần đi theo chiều sâu của vết nứt đó là lớp bóc nổi. Tập hợp các vết nứt đó làm cho bề mặt thủy tinh trở nên mờ nhám. Dưới lớp bóc nổi là lớp rạn chìm, lớp này sinh ra do các vết rạn nứt ăn sâu vào trong thủy tinh. Lớp rạn này thường có bề dày bằng vài lần chiều sâu của lớp bóc nổi.

Để tạo ra bề mặt được đánh nhẵn cần phải loại lớp thủy tinh trên bề mặt có chiều dày khoảng 2.5 – 3 lần chiều dày lớp bóc nổi khi đó trên bề mặt sản phẩm vẫn còn những vết nứt riêng biệt.

Nếu yêu cầu bề mặt đánh nhẵn cao hơn nữa thì cần phải loại bỏ đi toàn bộ lớp thủy tinh đã bị phá hủy khi mài.

- **Có thể chia quá trình mài ra làm hai giai đoạn:**

+ Giai đoạn đầu có thể gọi mài phá hay mài thô. Nó tạo ra hình dáng tương đối chính xác, loại bỏ những chỗ mấp mô không bằng phẳng trên bề mặt.

+ Giai đoạn sau là mài tinh. Tạo ra bề mặt thật chính xác và lớp màng mờ mịn.

Tùy theo chế độ mài có thể tạo ra các lớp bóc và rạn chìm có chiều sâu khác nhau. Điều này

có ảnh hưởng đến năng suất mài. Trong giai đoạn mài mịn điều quan trọng là tìm cách bóc đi lớp bóc nổi có chiều sâu cực tiểu, vì khi đánh nhẵn bề mặt nhẵn bóng và ánh cần loại đi toàn bộ lớp bóc nổi và phần lớn lớp rạn chìm. Nếu chiều dày của lớp đó tăng lên thì thời gian đánh nhẵn sẽ kéo dài ra. Do yêu cầu của từng giai đoạn bao giờ người ta cũng dùng hạt mài có kích thước lớn sau đó chuyển sang hạt mài có kích thước nhỏ hơn.

Năng suất mài phụ thuộc vào các yếu tố:

- **Bản chất của vật liệu mài:** Hạt vật liệu mài nằm dưới bàn mài chỉ có thể truyền cho thủy tinh một lực nhỏ hơn lực phá vỡ hạt mài, do đó năng suất mài phụ thuộc vào độ bền của hạt mài. Hạt mài có độ bền và độ cứng càng lớn lượng thủy tinh được mài trong một đơn vị thời gian càng nhiều. Nếu coi lượng thủy tinh được loại ra khi mài bằng cát là 1 đơn vị thì bằng corun đúc điện là 4,8 (trong cùng điều kiện mài).

Độ lớn hạt mài thô được xác định bởi trạng thái bề mặt thủy tinh và chiều dày của lớp thủy tinh cần bóc. Bột mài thường dùng cát, corun đúc điện, corun tự nhiên và cacborun. Khi sử dụng bột mài cần chú ý các tính chất sau: Độ bền, độ cứng, khả năng vỡ vụn thành các mảnh nhọn sắc của bột mài. Hạt mài có độ bền và độ cứng thì lượng thủy tinh mài ra trong một đơn vị thời gian càng nhiều. Thực tế một loại bột mài bao giờ cũng có kích thước khác nhau, loại hạt nào chiếm tỉ lệ cao nhất hạt đó được coi là hạt cơ bản của nhóm vật liệu đó.

- **Cỡ hạt mài:** Có thể chia làm 3 loại như sau:

+ Hạt mài: $2500 \div 150\mu\text{m}$

+ Bột mài: $150 \div 28\mu\text{m}$

+ Bột mịn: $28 \div 3,5\mu\text{m}$

Cỡ hạt mài càng to chiều sâu lớp bóc nổi càng lớn. Khi sản phẩm thủy tinh được mài tốt chiều sâu đó không vượt quá $3 \div 3,5\mu\text{m}$. Khi mài cẩn thận thì chiều sâu đó có thể đạt $2 \div 2,5\mu\text{m}$.

- **Lượng vật liệu mài:** Thực tế thường lớn hơn lượng bột mài tối ưu 10 – 15% vì phần lớn bị văng ra khỏi mặt thủy tinh do tác dụng lực ly tâm của bàn mài. Để tăng năng suất mài cần phải duy trì được một lượng bột mài tối ưu ở dưới bàn mài. Nếu lượng bột mài nhỏ hơn lượng tối ưu thì lượng thủy tinh được loại ra sẽ giảm đi. Nếu lượng bột mài lớn hơn lượng tối ưu năng suất mài cũng không tăng lên được và vật liệu mài sẽ bị hao một cách vô ích. Với mỗi loại máy mài, lượng bột mài tối ưu thường được xác định bằng thực nghiệm và nó phụ thuộc vào kích thước bàn, áp lực riêng, kích thước hạt và bản chất của vật liệu mài.

- **Mật độ huyền phù mài:** Là tỉ lệ giữa lượng nước và lượng bột mài, thường dao động trong khoảng 4:1 – 10:1 (lỏng : rắn). Khi mật độ huyền phù quá lớn bề mặt thủy tinh xuất hiện vết xước vì bột mài nhiều, nước ít các hạt bột mài rất khó phân bố đều dưới bàn mài. Nếu ít bột mài quá áp lực của bàn mài tác dụng lên mỗi hạt bột mài sẽ tăng lên và các hạt bột mài sẽ làm xước bề mặt thủy tinh.

- **Áp lực bàn mài:** Tăng áp lực bàn mài năng suất sẽ tăng lên. Áp lực riêng để mài thường dao động từ $60 - 300\text{KG}/\text{cm}^2$.

- **Số vòng quay của bàn mài:** Tăng số vòng quay của bàn mài cũng tăng được năng suất mài nhưng đồng thời tiêu tốn bột mài cũng tăng lên do bột mài bị văng ra nhiều hơn.

- **Vật liệu làm bàn mài:** Khi chọn vật liệu làm bàn mài cần chú ý đến độ cứng độ chịu mài mòn. Độ cứng tăng năng suất mài tăng. Độ chịu mài mòn càng tốt càng dễ giữ áp lực mài tối ưu. Thường dùng gang để làm bàn mài thô. Mài mịn dùng vật liệu mềm và đàn hồi hơn như đồng, đồng thau (đồng thau là hợp kim đồng với kẽm 20-35%; còn đồng thanh là hợp kim đồng với Sn, Si, Al, Mn... trừ Zn).

- **Ngoài ra năng suất mài còn phụ thuộc vào chất lượng thủy tinh cần mài.** Thủy tinh càng kém bằng phẳng, kích thước sản phẩm càng kém chính xác thì lượng thủy tinh mài đi càng nhiều. Điều đó làm chậm đi quá trình mài mà còn làm giảm chất lượng thủy tinh được đánh nhẵn vì nó gia

công không đồng đều trên toàn bộ diện tích sản phẩm, thủy tinh gia công lâu trên máy tính chất quang học của nó giảm đi.

8.1.2. Mài cạnh và mài hoa

Mài cạnh

Sau khi tấm kính được tạo dáng bằng dao cắt hay bằng máy cắt, các cạnh của nó vẫn còn sắc dễ gây sát thương và không có tính thẩm mỹ. Vì vậy người ta cần mài các cạnh còn sắc này bằng các thiết bị như: Đĩa mài, máy mài cơ khí.

- Đĩa mài: Là một chiếc đĩa bằng thép trên bề mặt có hạt mài hoặc được làm nhám. Vì mài bằng tay nên khó đạt được độ phẳng mong muốn. Ta chỉ dùng đĩa mài với mục đích làm cho sản phẩm không còn sắc cạnh.

- Máy mài cơ khí: Để mài cạnh tạo các góc vát mong muốn, làm cho sản phẩm tăng tính thẩm mỹ.

Mài hoa

Mài hoa tương tự giống mài cạnh, chỉ khác ở chỗ là mài hoa ta đưa sản phẩm cần mài vào bánh xe bằng đá mài hoặc bằng kim cương đang quay mài theo hoa văn mà ta đã vẽ trước lên sản phẩm hoặc do người thợ sáng tạo. Sản phẩm sau mài thường được đánh nhẵn để tạo độ bóng loáng.

8.1.3. Đánh nhẵn cơ học

Mục đích

Việc đánh nhẵn là làm cho bề mặt mờ nhám của sản phẩm sau khi mài trở nên phẳng phiu, trong suốt và bóng loáng.

Quá trình đánh nhẵn

Khi đánh nhẵn trên bề mặt thủy tinh hình thành một lớp màng gel axit silicic mịn, lớp màng này sẽ bị bàn đánh nhẵn cuốn đi. Bột đánh nhẵn một mặt bị hấp thụ bởi lớp màng đó, một mặt chúng bị dính chặt vào bàn đánh nhẵn. Do bàn đánh nhẵn chuyển động lớp màng bị cuốn đi, trên bề mặt thủy tinh mới tạo thành lại xuất hiện lớp màng mới. Quá trình đó cứ tiếp diễn cho đến khi thủy tinh hoàn toàn trong suốt.

Năng suất đánh nhẵn phụ thuộc vào nhiều yếu tố:

- **Chất lượng bề mặt đã được mài:** Bề mặt thủy tinh đã mài càng nhẵn thì càng dễ đánh nhẵn nghĩa là năng suất sẽ tăng.

- **Bản chất vật liệu đánh nhẵn:** Để tăng năng suất quá trình đánh nhẵn ta cho thêm phụ gia rút ngắn quá trình đánh nhẵn vào, thường là dung dịch crocus, năng suất đánh nhẵn có thể tăng từ 15 – 20%. Các loại vật liệu đánh nhẵn gồm có: Crocus ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ màu đỏ), có thể dùng corun đúc điện, corun tự nhiên, SiC. Ngoài ra còn dùng polirit, vật liệu này đánh nhẵn rất tốt nhưng giá thành rất đắt do đó phải chú ý đến hiệu quả kinh tế khi chọn vật liệu đánh nhẵn. Hiện nay vật liệu đánh nhẵn chủ yếu dùng là crocus ở dạng cố kết (các hạt liên kết cơ học) kích thước từ 5 - 28 μ .

- **Lượng bột đánh nhẵn đưa vào máy trong 1 đơn vị thời gian.** Muốn đạt năng suất cao hơn phải không chế lượng huyền phù đưa vào tối ưu. Mật độ huyền phù không được tăng quá 1.15g/cm³. Nếu cao quá trên bàn đánh nhẵn sẽ xuất hiện lớp vỏ hình thành và vì thế tiến trình quá trình đánh nhẵn sẽ bị phá vỡ.

- **Độ pH của huyền phù:** Khi pH của huyền phù nằm trong khoảng 3 – 9 quá trình đánh nhẵn không bị ảnh hưởng nhưng vượt ra khỏi giới hạn này tốc độ đánh nhẵn sẽ bị giảm đi.

- **Áp lực của bàn đánh nhẵn:** Tăng áp lực năng suất đánh nhẵn tăng lên. Áp lực đánh nhẵn dao động trong khoảng 30 – 130 g/cm². Nếu quá có thể làm vỡ sản phẩm vì hiện tượng quá nhiệt.

- **Số vòng quay của bàn đánh nhẵn:** Có thể tăng tốc độ đánh nhẵn bằng cách tăng số vòng quay của bàn đánh nhẵn, thường tốc độ đó vào khoảng 4 – 7m/s. Cần chú ý khi bàn đánh nhẵn quay quá nhanh huyền phù dễ bị văng ra khỏi bàn và chế độ tiếp xúc của bàn đánh nhẵn với bề mặt sản

phẩm sẽ bị vi phạm.

- **Loại bàn đánh nhẵn:** Bàn mài đánh nhẵn được làm bằng vải nỉ bọc hoặc bằng vật liệu khác. Thay đổi cấu tạo bàn đánh nhẵn tốc độ đánh nhẵn cũng bị thay đổi theo.

- **Nhiệt độ:** Quá trình đánh nhẵn được tiến hành ở nhiệt độ khoảng 70°C. Tăng nhiệt độ không ảnh hưởng đến quá trình đánh nhẵn nhưng thường làm vỡ thủy tinh vì quá nhiệt. Nếu nhiệt độ bề mặt thủy tinh nhỏ hơn 60°C năng suất đánh nhẵn giảm đi rất nhiều.

8.2. PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH NHẪN BẰNG LỬA

Bề mặt sản phẩm sau khi mài không qua đánh nhẵn bằng cơ học mà được đánh nhẵn bằng lửa. Trước đây người ta đưa sản phẩm đã qua mài vào khói của lửa cháy bằng củi. Bề mặt của sản phẩm dần dần được bao phủ bởi một lớp muội than. Tăng nhiệt độ lớp muội than này cháy đồng thời làm nóng chảy cả bề mặt sản phẩm thủy tinh.

Ở đây người ta sử dụng 2 yếu tố để sao cho bề mặt thủy tinh nóng chảy mà toàn bộ sản phẩm không bị biến dạng. Đó là:

1. Thủy tinh dẫn nhiệt kém
2. Lớp muội than hấp thụ nhiệt cao, dẫn nhiệt tốt.

Khi nhiệt độ đủ cao, lớp muội than bốc cháy tỏa nhiệt cao làm bề mặt thủy tinh nóng chảy. Do thủy tinh dẫn nhiệt kém và trong thời gian ngắn nên tuy nhiệt độ bề mặt trên điểm mềm nhưng toàn bộ sản phẩm không bị biến dạng. Bề mặt thủy tinh nóng chảy dưới ảnh hưởng của sức căng bề mặt, sẽ bằng phẳng xoá hết các vết nứt nhỏ.

Ngày nay, người ta đánh nhẵn thủy tinh bằng lửa từ chất đốt có nhiệt trị cao và không gian đốt phức tạp hơn nhưng về bản chất vật lý vẫn như trước.

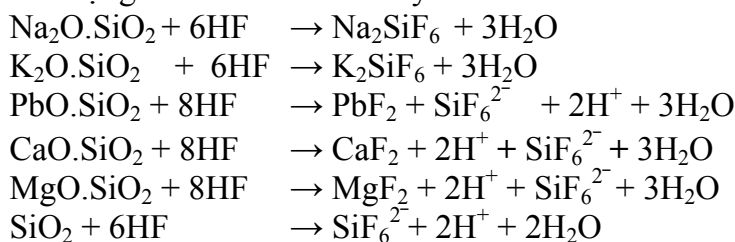
8.3. ĐÁNH NHẪN BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC

8.3.1. Nguyên tắc

Làm cho bề mặt của thủy tinh sau khi mài được phẳng phiu bóng loáng bằng cách hoà tan chúng trong dung dịch HF và H₂SO₄. Sự tác động của HF và H₂SO₄ lên thủy tinh chia làm hai giai đoạn.

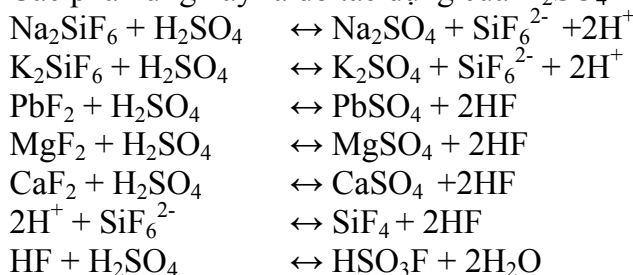
Giai đoạn 1

Tác dụng của HF thừa lên thủy tinh :



Giai đoạn 2

Các phản ứng xảy ra do tác dụng của H₂SO₄



Như vậy trong bể đánh nhẵn luôn có mặt các thành phần: HF, H₂SO₄, HSO₃F, H₂O, muối sunfat, muối florua, silicoflorua, H₂SiF₆.

Trong giai đoạn một các sản phẩm sinh ra do tác dụng của HF với thủy tinh là những muối

không tan hoặc khó tan. Chúng bám lên bề mặt thủy tinh làm cho bề mặt mờ đi và tạo ra một lớp bảo vệ không cho HF xâm nhập vào nữa.

Giai đoạn hai: Dùng H_2SO_4 hoà tan lớp muối đó làm cho thủy tinh sáng loáng bằng phẳng hơn.

8.3.2. Tác dụng của H_2SO_4

- Chuyển các muối khó tan của F^- , SiF_6^{2-} thành sunfat dễ tan.
- Tạo ra hợp chất HSO_3F để điều chỉnh lượng HF ở trong dung dịch trong bể đánh nhẵn.
- Cung cấp H^+ để tạo ra HF từ SiF_6^{2-} cho dung dịch trong bể đánh nhẵn.
- Các tác dụng của H_2SO_4 cho ta thấy không có một loại axit nào có thể thay thế H_2SO_4 để có thể thực hiện ba nhiệm vụ.

8.3.3. Ảnh hưởng của nồng độ axit đến quá trình đánh nhẵn

Nồng độ HF và H_2SO_4 có ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng cũng như tốc độ đánh nhẵn.

- HF ảnh hưởng đến cường độ hoà tan của thủy tinh.
- H_2SO_4 ảnh hưởng đến chất lượng của bề mặt của thủy tinh.
- Lượng mỗi axit được sử dụng tuỳ thuộc vào từng loại thủy tinh, nồng độ của bể làm việc.

Tốc độ hoà tan của lớp thủy tinh bên ngoài trong bể gia công không chỉ phụ thuộc vào trạng thái của bề mặt của thủy tinh sau khi mài mà còn phụ thuộc vào tỉ lệ của muối tan được trong nước, sản phẩm phản ứng của dung dịch gia công với thủy tinh. Điều quan trọng nhất là phải tách hết sản phẩm của phản ứng khỏi bề mặt của thủy tinh, không để nó kết tinh bám chặt vào bề mặt sản phẩm. Có thể bề mặt sản phẩm mới bằng phẳng, trong sáng và bóng loáng.

Mặt khác trong những điều kiện khác nhau mặt lồi sẽ tan nhanh hơn mặt lõm. Do đó muốn đánh nhẵn thủy tinh bằng phương pháp hoá học thủy tinh phải mài lần cuối bằng vật liệu mài nhỏ hạt.

SO SÁNH ƯU NHƯỢC ĐIỂM CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH NHẪN

Đánh nhẵn bằng cơ học

Ưu điểm

Quá trình thực hiện tương đối đơn giản, dễ điều chỉnh chiều dày của lớp thủy tinh bề mặt cần đánh nhẵn, ít gây hại sức khoẻ trong quá trình làm việc, có thể dùng phụ gia để tăng năng suất đánh nhẵn.

Nhược điểm

Cho năng suất chưa cao, không đánh nhẵn được các sản phẩm cùng lúc và có hình dáng phức tạp. Với các sản phẩm quan trọng phải dùng vật liệu đánh nhẵn đắt tiền (polirit).

Ứng dụng

Phương pháp này chỉ áp dụng để đánh nhẵn các loại kính dùng trong công nghiệp chế tạo ô tô, lắp tủ quỳ hàng, xây dựng nhà cửa, sản phẩm thủy tinh quang học,...

Phương pháp đánh nhẵn bằng lửa

Ưu điểm

Cho năng suất cao hơn đánh nhẵn bằng cơ học. Trong quá trình đánh nhẵn khi trải qua nhiệt độ cao như vậy bề mặt sản phẩm sẽ chảy mềm làm cho cấu trúc của bề mặt của thủy tinh sẽ được sắp xếp lại, ứng suất vĩnh viễn ở trong sản phẩm sẽ phân bố lại, các vết xước, vết nứt sẽ không còn nữa, mặt khác thành phần hoá của thủy tinh bề mặt sẽ thay đổi, kiềm sẽ biến mất đi do bị bay hơi tạo lớp thủy tinh bề mặt giàu SiO_2 làm tăng độ bền nhiệt, bền hoá sản phẩm.

Nhược điểm

Làm vênh các nơi sắc cạnh của sản phẩm.

Ứng dụng

Đánh nhẵn bằng lửa được sử dụng trong các trường hợp sau:

- + Đốt nóng cạnh hoặc đầu của các sản phẩm

+ Đánh nhẵn các sản phẩm nữ trang

+ Trong sản xuất kính tẩm theo phương pháp kéo nổi (Float- process)

Đánh nhẵn bằng phương pháp hoá học

Ưu điểm

Năng suất đánh nhẵn theo phương pháp hoá học cao hơn nhiều so với phương pháp đánh nhẵn bằng cơ học và đánh nhẵn bằng lửa. Được sử dụng cho hàng loạt sản phẩm cùng lúc và có hình dạng phức tạp bất kì.

Nhược điểm

Thiết bị công kênh, phức tạp, độc hại, nước thải sau khi qua xử lý mới được đưa ra ngoài.

Ứng dụng

Phương pháp này có thể sử dụng cho toàn bộ các sản phẩm thuỷ tinh, đặc biệt là thuỷ tinh mỹ nghệ, thuỷ tinh dân dụng như ly, tách, cốc, bình hoa v.v...

8.4 KHOAN LỖ, PHUN CÁT VÀ TẠO THỦY TINH BÔNG TUYẾT

8.4.1. Khoan lỗ: Có ba thiết bị

1. Thiết bị bằng kim loại cứng hoặc từ các hạt diamant ép lại.
2. Thiết bị từ ống kim loại có sự trợ giúp của các hạt mài.
3. Thiết bị khoan siêu âm có sự trợ giúp của các hạt mài.

Hai thiết bị đầu khi khoan là chuyển động xoay và chỉ tạo được lỗ tròn. Thiết bị khoan siêu âm có thể tạo lỗ có hình dạng tự do. Nó dao động vuông góc với bề mặt thuỷ tinh với tần số ít nhất là 20.000 dao động/s. Hạt mài phải dùng loại cứng như bột diamant, B₄C.

Khi khoan cần phải làm lạnh vị trí khoan. Tác nhân làm lạnh có thể là nước, petrolef, dầu thông. Tác dụng của chất lỏng này là loại những thuỷ tinh vụn khi khoan ra ngoài và đẩy các hạt mài vào trong giúp quá trình khoan.

8.4.2. Phun cát

Đây là phương pháp hay dùng để gia công bề mặt kính tẩm. Bằng cách dội trực tiếp hạt mài lên bề mặt kính. Sự va chạm nhiều lần của các hạt mài rời lên mặt kính sẽ tạo lớp màng mờ giống như khi mài thô thuỷ tinh.

Chiều sâu lớp bề mặt bị phá huỷ khoảng 20 - 30μ, và làm giảm độ truyền sáng lớn hơn 10%.

Loại sản phẩm này được dùng trong các phương tiện giao thông, trong kiến trúc và mỹ thuật,...

Với phương pháp phun cát người ta có thể tạo bề mặt mờ trên toàn bộ tấm kính mà cũng có thể chỉ một phần hoặc theo hoa văn tùy ý.

Thiết bị sản xuất cho phun cát rất đa dạng và làm việc theo nhiều nguyên tắc khác nhau:

1. Cho cát rơi tự do từ thiết bị chứa trên cao xuống bề mặt thuỷ tinh.
2. Phun với áp lực lớn huyền phù mài.

Là bán sản phẩm dùng để tạo thuỷ tinh bông tuyết.

8.4.3. Tạo thuỷ tinh bông tuyết

Đây là một phương pháp gia công trang trí bề mặt sản phẩm thuỷ tinh. Nó tạo trên bề mặt thuỷ tinh những hoa văn có hình dạng như bông tuyết trắng.

Nguyên tắc tạo hình: Dùng thuỷ tinh đã qua phun cát hoặc mài thô. Người ta phủ lên bề mặt mờ nhám của thuỷ tinh một lớp keo. Qua sấy lớp keo co cụm lại và sẽ nứt nẻ thành những mảnh nhỏ. Lớp keo này bám chắc vào bề mặt thuỷ tinh không chỉ bằng lực lý học mà cả liên kết hóa học.

Thuỷ tinh bông tuyết không trong nhưng độ thấu quang của nó chỉ kém thuỷ tinh trong 5%.

Sản phẩm này được sử dụng làm kính cửa sổ.

Quá trình sản xuất thuỷ tinh bông tuyết:

- Chuẩn bị thuỷ tinh: Thuỷ tinh qua mài thô hoặc phun cát.

- Chuẩn bị dung dịch: Dùng keo da trâu và keo xương với tỷ lệ 2:1. Hai loại keo này khác nhau về khả năng dính kết và thời gian đóng rắn.

+ Hỗn hợp keo để trưng nở trong nước ở nhiệt độ thường 10h. Nó sẽ xuất hiện dạng nấm xộp và nó sẽ hoà tan hoàn toàn khi đun trên bếp cách thủy. Nếu dùng ngọn lửa đun trực tiếp thì tính keo và tính dính kết sẽ mất.

+ Phủ keo: Dung dịch keo được rót hoặc quét lên bề mặt thủy tinh. Phải tạo trên bề mặt thủy tinh một lớp màng đều đặn, dày từ 0.15 – 0.35mm.

Nếu chiều dày này nhỏ sẽ không đủ ứng suất cần thiết để gây nứt thủy tinh.

Nếu chiều dày này vượt quá giới hạn sẽ không xảy ra hiện tượng cần thiết tạo bông tuyết.

Thay đổi chiều dày lớp keo phủ sẽ ảnh hưởng đến kích thước hoa văn. Càng mỏng bông tuyết càng nhỏ mịn.

+ Sấy trước: Băng kính để nằm ngang ở nhiệt độ thường. Quá trình đông cứng sẽ xảy ra và kéo dài vài giờ.

+ Sấy: Để dựng đứng băng kính lên, nhiệt độ sấy 30 – 40°C. Thời gian kéo dài 12 – 18h (phụ thuộc vào chiều dày lớp phủ).

+ Rửa: Sau khi sấy xong phải rửa sạch lớp keo bằng nước nóng.

8.5 TRÁNG MÀNG MỎNG KIM LOẠI LÊN BỀ MẶT THỦY TINH BẰNG PHƯƠNG PHÁP VẬT LÝ

8.5.1. KHÁI NIỆM VÀ LĨNH VỰC ỨNG DỤNG

Tráng một màng mỏng kim loại lên bề mặt thủy tinh bằng phương pháp vật lý. Hay dùng hai phương pháp là:

- Phương pháp bốc hơi các kim loại trong chân không.

- Phương pháp phun kim loại trong chân không từ âm cực.

Cả hai phương pháp đều tạo lên bề mặt thủy tinh một màng mỏng từ những hạt kim loại nhỏ. Các quá trình làm việc đều xảy ra trong môi trường chân không ở trong một buồng thủy tinh.

Phương pháp vật lý này ngày càng được sử dụng nhiều trong kỹ thuật.

Tráng kim loại lên chất dẻo, mica, gốm,...

Tráng các loại gương dùng trong quang học, kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử,...

Phương pháp đầu không những có thể tạo cho ta những gương cao cấp mà còn tạo được các sản phẩm có bề mặt sáng loáng, đặc biệt dùng để tráng nhôm.

Phương pháp thứ hai tạo cho chúng ta những dụng cụ lọc ánh sáng, đặc biệt dùng để tráng màng bạc kim.

8.5.2. TRÁNG KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP BỐC HƠI

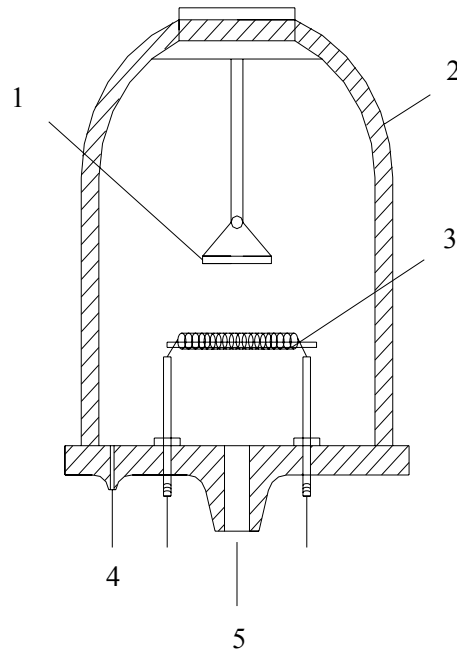
Phương pháp này hoạt động dựa trên nguyên tắc: Khi đốt nóng một kim loại đến một nhiệt độ cao hơn điểm nóng chảy của nó một ít (trong môi trường chân không) thì kim loại đó có khả năng bốc hơi theo những đường thẳng đi đủ mọi hướng và cuối đoạn đường chuyển vận tự do dòng hạt kim loại lắng lại trên vật cần tráng thành một lớp mịn màng đều đặn. Quá trình làm việc xảy ra khi áp suất trong buồng thủy tinh đã đạt đến trị số khá bé. Khi nhiệt độ tăng dần lên khí từ kim loại tách ra, các lớp kim loại trên mặt và một số chất bẩn bốc hơi đi, khi đạt đến nhiệt độ làm việc cũng như khi đã có độ chân không cần thiết, dùng bộ phận nam châm mở cửa đưa vật cần tráng kim loại đón lấy dòng hạt kim loại bốc hơi quá trình bắt đầu.

Các thiết bị dùng để bốc hơi thường là Wonfram nóng chảy ở 3500°C, nhưng đối với Đồng, Bạc nên dùng thiết bị bốc hơi là Molipden vì nó có khả năng thấm ướt hơn Wonfram.

Kim loại sẽ bốc hơi khi đốt nóng bằng dòng điện đến nhiệt độ cần thiết. Muốn thế thì trực tiếp cho dòng điện qua sợi dây kim loại cần bốc hơi hoặc qua sợi dây bằng Molipden hay Wonfram. Kim loại sẽ chảy ra và biến thành giọt, nhờ sức căng bề mặt của bản thân và khả năng thấm ướt của

Molipden hay Wonfram sẽ dính vào sợi dây dẫn điện đang nóng đỏ và dần dần bốc hơi. Nếu vì một lý do nào đó kim loại cần bốc hơi không thể dính trên dây Molipden hay Wonfram dưới dạng giọt lỏng, ta cho chúng vào một chén hay một thuyền con bằng kim loại khác khó nóng chảy hoặc đốt nóng kim loại bằng dòng điện cảm ứng, cao tần.

Hình vẽ:



- 1/ vật cản tráng kim loại
- 2/ chuồng thủy tinh
- 3/ Kim loại cần bốc hơi
- 4/ Đế đến áp kế
- 5/ Đế đến bơm chân không

8.5.3. TRÁNG KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHUN TỪ ÂM CỰC

Phương pháp này hoạt động dựa trên nhiều hiện tượng phức tạp khi cho dòng điện phóng qua một khoảng chân không.

Tác dụng của các điện tích trong khoảng chân không kèm theo hiện tượng chuyển dịch của dòng nguyên tử trung tính của các kim loại từ âm cực đến bề mặt của vật cản tráng kim loại nằm trong khu vực tích điện. Dòng nguyên tử trung tính này lắng lại trên bề mặt sản phẩm nằm trên đường đi của nó, một phần lắng lại bên trong chuồng của thiết bị.

Luôn duy trì áp lực thấp và không đổi trong chuồng.

Cực âm làm bằng kim loại cần phun, cực dương làm bằng nhôm hoặc sắt.

Trong giai đoạn đầu hút khí trong chuồng bằng bơm chân không (10) tạo chân không sơ bộ qua ống dẫn khí (11) và các van (12), (13) trong khi các van dưới đều đóng kín.

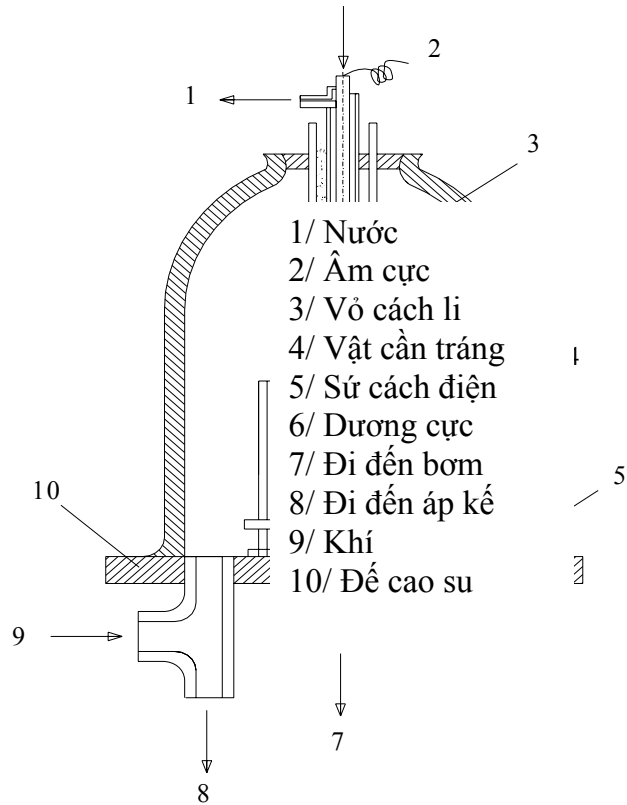
Khi đạt đến độ chân không sơ bộ ta mở bơm phun khí (14) tiếp tục đuổi khí ra bình cầu, trong khi các van bên trên đều đóng và van (15), (16) mở ra.

Độ chân không cần thiết trong thiết bị, thoát tiên do bơm chân không tạo ra (độ chân không sơ bộ khoảng trên $5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}$ mmHg) và về sau do bơm phun khí. Nếu độ chân không sơ bộ là $10^{-2} - 10^{-3}$ mmHg thì bơm phun khí có thể tiếp tục đạt đến độ chân không $10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6}$ mmHg.

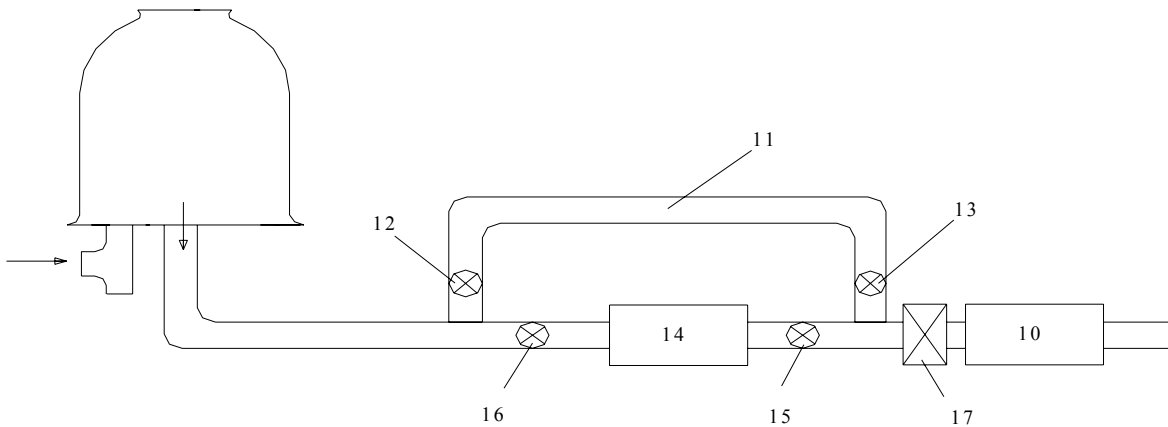
Quá trình phun khí xảy ra từ 10 – 20 phút đến vài giờ, tốc độ phun tăng lên khi cường độ dòng điện và hiệu thế tăng lên. Khi dòng điện quá mạnh, âm cực bị nóng lên rất nhiều cần phải làm lạnh bằng nước.

Thực tế cho thấy rằng: Muốn có chiều dày lớp kim loại trên sản phẩm cần tráng đều đặn thì diện tích của âm cực phải lớn hơn diện tích của sản phẩm 20 – 25%. Mặt khác, mọi khoảng cách từ

âm cực đến bề mặt của sản phẩm phải đồng nhất, do đó khi tráng kim loại trên mặt sản phẩm có dạng bán cầu thì âm cực cũng phải có những nét uốn lượn tương tự. Hình vẽ: Sơ đồ tráng kim loại



bằng phương pháp phun từ âm cực



8.6 ĂN MÒN MỜ VÀ IN DẤU

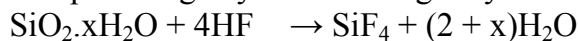
8.6.1. MỤC ĐÍCH

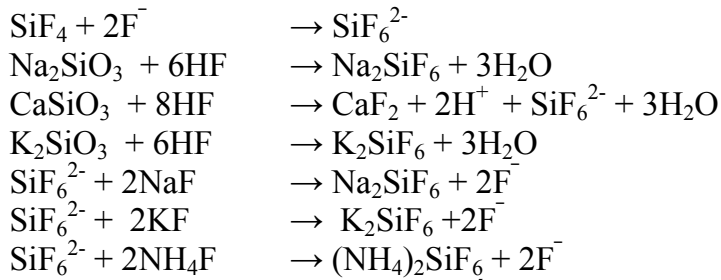
Tạo ra các màng khuếch tán ánh sáng ở trên bề mặt sản phẩm hoặc những dụng cụ chiếu sáng dịu mát bằng điện. Thường sử dụng dung dịch HF và muối của nó như: NH₄F, KF.

8.6.2. CƠ SỞ HOÁ HỌC

Tương tự như đánh nhẵn, HF và muối của nó tác dụng lên bề mặt thuỷ tinh tạo ra các muối florua và silicoflorua của các kim loại kiềm, kiềm thổ và amôn.

Các phản ứng xảy ra khi nhúng thuỷ tinh hệ SiO₂ – Na₂O – K₂O – CaO trong bể ăn mòn mờ:





Từ các phương trình trên cho ta thấy:

+ Từ nồng độ HF và axit silicoflorua phân ly ta dễ dàng xác định được nồng độ H^+ . Lượng H^+ trong bể là điều kiện kỹ thuật và được bảo toàn trong suốt quá trình.

+ Đồng thời với sự tạo thành axit silicoflorua phân ly là sự xuất hiện các silicoflorua kiềm. Các muối này có nồng độ quá nhỏ nên không có tác dụng ăn mòn mờ. Ở đây người ta điều chỉnh sao cho chỉ có tinh thể $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ và K_2SiF_6 kết tinh trên bề mặt sản phẩm. Chọn loại $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ và K_2SiF_6 vì:

- Muối amôn có độ hoà tan lớn hơn muối K, Na cho nên lượng mầm muối luôn ít, tinh thể phát triển lớn. Tinh thể muối K nhỏ nhưng phát triển đồng đều hơn muối Na.

- Tinh thể muối amôn và K có dạng tinh thể hình que thuận lợi cho quá trình ăn mòn mờ. Ngược lại tinh thể Na dạng tấm nó phủ lên bề mặt thuỷ tinh không cho dung dịch ăn mòn mờ xâm phạm vào nên quá trình ăn mòn không hoàn chỉnh. Ngoài ra người ta có thể cho thêm vào dung dịch một số chất khác để làm tăng độ nhớt như: BaSO_4 , destrin, melasa,...

8.6.3. QUY TRÌNH ĂN MÒN

Quá trình ăn mòn được tiến hành theo hai cách:

1. Dùng hỗn hợp ăn mòn dưới dạng bột nhão.
2. Dùng hỗn hợp ăn mòn dưới dạng dung dịch.

Dùng hỗn hợp ăn mòn dưới dạng bột nhão

Ta nghiền mịn hợp chất NH_4 cộng với phụ gia $\text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ làm sao cho hỗn hợp ở dạng bột nhão không tự chảy được nhưng phải bám dính lên bề mặt thuỷ tinh. Sản phẩm thuỷ tinh được làm sạch bề mặt bởi dung dịch soda hoặc HF loãng sau đó dùng bút lông vẽ lên bề mặt sản phẩm với chiều dày lớp bột nhão khoảng 0.5 – 1 mm.

Sau khi vẽ xong để yên khoảng 5 – 10 phút rồi rửa sạch bằng nước nóng 60°C , lấy bàn chải và vải mềm cạo lớp bột nhão ra.

Để tăng nhanh quá trình ăn mòn người ta thêm HF vào nhưng không được quá nhiều vì hơi bốc lên độc.

Dùng hỗn hợp ăn mòn dưới dạng dung dịch

Làm sạch bề mặt sản phẩm bởi dung dịch HF loãng

Chuẩn bị dung dịch ăn mòn bằng cách hoà tan NH_4F và KF hoặc các thành phần khác trong dung dịch HF hoặc K_2CO_3 . Sau thời gian làm việc chỉ cần cung cấp thêm HF và các thành phần khác để điều chỉnh.

Các sản phẩm ăn mòn được giữ trong các giỏ làm bằng sợi Cu hoặc nhựa được nhúng vào bể ăn mòn từ 5-10 phút.

Sau khi ăn mòn xong phải rửa thật kỹ bằng nước nóng còn không về sau sẽ khó tẩy các sản phẩm phản ứng còn lại.

8.6.4. ĐÁNH DẤU, IN DẤU LÊN SẢN PHẨM

Muốn in dấu hiệu nhà máy lên sản phẩm ta dùng hỗn hợp có thành phần:

Oxyt bạc	: 60 phần trọng lượng
Bột thuỷ tinh dễ chảy	: 15 phần trọng lượng

(thủy tinh borac chì)

Hỗn hợp glyxêrin + mật : 50 phần trọng lượng

In lên sản phẩm và qua quá trình gia công nhiệt ở 450°C, oxyt bạc bị khử thành bạc kim loại gắn chặt vào thủy tinh tạo ra dấu màu vàng.

8.7 TRÁNG MÀNG MỎNG SiO₂ LÊN BỀ MẶT THỦY TINH

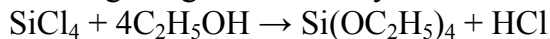
8.7.1. MỤC ĐÍCH

Tráng màng mỏng SiO₂ lên bề mặt thủy tinh với hai mục đích chính:

- Tăng độ truyền sáng của thủy tinh
- Tạo bề mặt mờ.

8.7.2. TẠO SẢN PHẨM CÓ BỀ MẶT MỜ

Muốn có các bóng đèn điện hay các bộ phận chiếu sáng có bề mặt mờ, khả năng khuếch tán ánh sáng tốt ta thường dùng este silico êtylic. Đó là một chất lỏng không màu điều chế từ phản ứng:



Tráng một lớp este silico etylic thật mỏng lên bề mặt sản phẩm rồi đem đốt. Một chất như khói hình thành, gồm những hạt tinh thể SiO₂ nhỏ, hạt có kích thước 0,03 – 0,3μ và các sản phẩm khác của phản ứng:



SiO₂ hình thành lắng lại trên mặt sản phẩm, thoát tiên không bền và xốp, dễ bị bong. Muốn gắn chặt nó vào sản phẩm, gia công thêm bằng hơi nước quá nhiệt, các hạt SiO₂ sẽ chuyển sang một màng keo SiO₂ bền chắc, phân bố đều đặn.

• Ưu điểm của phương pháp này so với phương pháp ăn mòn bằng HF

- Không độc.
- Cường độ cơ học của sản phẩm qua gia công không bị ảnh hưởng.
- Quá trình sản xuất được cơ khí hoá dễ dàng.

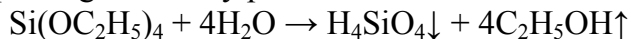
8.7.3. TẠO SẢN PHẨM CÓ MÀNG TRONG SUỐT TRÊN BỀ MẶT

Tráng một màng SiO₂ trong suốt trên bề mặt thủy tinh không những độ truyền sáng của thủy tinh có thể tăng lên mà khả năng chịu tác dụng của môi trường ẩm của thủy tinh cũng tăng lên.

Muốn có màng SiO₂ trong suốt trên mặt thủy tinh như thế ta dựa vào phản ứng thủy phân este silico êtylic Si(OC₂H₅)₄.

• Quá trình tiến hành như sau:

Dùng pipet cho một lượng dung dịch Si(OC₂H₅)₄ cần thiết lên bề mặt sản phẩm được kẹp chặt vào một máy quay với tốc độ 2 – 8 nghìn vòng/phút. Dung dịch sẽ lan nhanh trên bề mặt thủy tinh thành một lớp mỏng và bị thủy phân.



Axít octo silicic lắng thành lớp mỏng trên bề mặt thủy tinh không bền chắc, phải khử nước của nó để hình thành một màng SiO₂ có dạng thủy tinh trong suốt có chỉ số khúc xạ khoảng 1,44 – 1,46. Muốn thế đem gia công nhiệt sản phẩm ở 100 – 110°C trong khoảng 2 – 3h.



8.7.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP LÀM TĂNG, GIẢM ĐỘ PHẢN XẠ CỦA KÍNH TẮM

Để tăng độ phản xạ của kính tẩm

Phủ màng mỏng oxyt có chiết suất cao như TiO₂, Fe₂O₃, SnO₂. Màng mỏng này không nhuộm màu, không hấp thụ ánh sáng, không làm giảm độ truyền sáng mà chỉ làm tăng độ phản xạ ánh sáng trên bề mặt sản phẩm thủy tinh.

Ta biết rằng để đạt độ phản xạ cao nhất thì chiều dày quang học (n.d) của màng phủ phải bằng $\frac{1}{4}$ chiều dài bước sóng của tia tới: $n.d = 0,25\lambda$

Sau khi đạt chiều dày d cho độ phản xạ cao nhất này thì người ta thấy rằng nếu tăng chiều dày lớp phủ lên nữa độ phản xạ sẽ giảm và giảm đến nhỏ nhất ở $n.d = 0,5\lambda$. Tăng chiều dày d tiếp thì độ phản xạ lại tăng và lặp lại theo quy luật sau:

$$n.d = 0,25\lambda.m$$

Khi m là số lẻ sẽ cho độ phản xạ cao nhất.

Xác định độ phản xạ ánh sáng cao nhất R_{\max}

$$R_{\max} = \left(\frac{n_1^2 - n}{n_1^2 + n} \right)^2$$

Trong đó: n_1 : chiết suất của lớp phủ
 n : chiết suất của thủy tinh.

Ta biết, ánh sáng đến với bề mặt thủy tinh là tổng hợp của nhiều tia sáng có bước sóng khác nhau nên việc tính toán độ phản xạ toàn bộ là không đơn giản nên chỉ quan tâm đến: lớp phủ bề mặt phản xạ cao nhất trong vùng bức xạ quang phổ nào và sự phản xạ ở đây là phản xạ có chọn lọc.

Để phủ màng bán dẫn này lên kính tấm người ta tiến hành bằng nhiều cách:

1. Kéo băng kính trong dung dịch.

Dung dịch chứa ví dụ như hợp chất titanat hữu cơ. Hợp chất này sẽ bám lên bề mặt băng kính một lớp mỏng và sau khi qua gia nhiệt nó sẽ hình thành màng TiO_2 có chiết suất cao.

2. Phun dung dịch muối kim loại ở dạng sương hay hợp chất hữu cơ chứa kim loại lên bề mặt thủy tinh nóng. Ví dụ: Tạo màng ôxyt $Fe_2O_3 + SnO_2$.

Màng bán dẫn này đã được sản xuất ở nhiều nơi trên thế giới. Ở cộng hoà Sec dưới tên Reflex, ở Đức là Carolex.

Người ta đã dùng loại thủy tinh có màng này để chống lại sự bức xạ ở các lò nung. Vì với độ thấu quang khoảng 75% thì độ thấu nhiệt của thủy tinh này chỉ 15% khi nguồn nhiệt xấp xỉ $1000^\circ C$. Sản phẩm này còn được dùng trong xây dựng nhà cửa làm dậu ánh nắng mặt trời cho không gian bên trong mát hơn.

Để giảm độ phản xạ của kính

Ta biết kính tấm thông thường có độ phản xạ trên một bề mặt là 4%. Sự giao thoa ánh sáng trên những màng mỏng không chỉ làm tăng mà còn làm giảm độ phản xạ của bề mặt kính tức làm tăng độ thấu quang của sản phẩm thủy tinh.

Muốn giảm độ phản xạ của thủy tinh người ta phủ màng mỏng có chiết suất nhỏ hơn chiết suất của thủy tinh. Tác dụng giảm độ phản xạ càng cao khi sự chênh lệch chiết suất giữa thủy tinh và lớp màng càng lớn.

Điều kiện để đạt độ phản xạ thấp nhất cũng tương tự như ở trên là: $n.d = 0,25\lambda$

n_1 : Chiết suất của lớp phủ

n : Chiết suất của thủy tinh

d : Chiều dày hình học của lớp phủ

$n.d$: Chiều dày quang học

$$R_{\min} = \left(\frac{n_1^2 - n}{n_1^2 + n} \right)^2$$

Độ phản xạ bằng 0 khi $n_1 = \sqrt{n}$

Ví dụ: Thủy tinh có $n = 1,52$ thì lớp phủ có $n_1 = 1,23$. Trong thực tế hay phủ màng SiO_2 , MgF_2 , Na_3AlF_6 chúng có chiết suất lớn hơn 1,23 nên không thoả mãn điều kiện trên mà chúng chỉ có tác dụng làm giảm độ phản xạ.

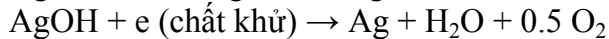
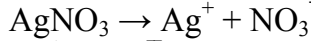
8.8 TRẮNG BẠC

8.8.1. MỤC ĐÍCH

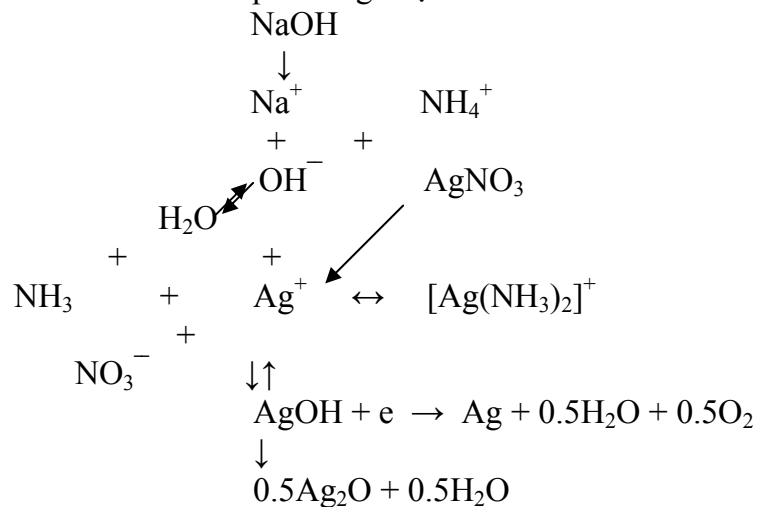
Tăng độ phản xạ ánh sáng cho thủy tinh.

8.8.2. CƠ SỞ HOÁ HỌC

Dựa vào các phản ứng tráng gương mà đây là dựa trên cơ sở sự khử của muối Bạc trong môi trường kiềm. Khi tráng Bạc lên thủy tinh thường có các phản ứng hoá học xảy ra:

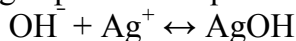


Nhưng AgOH rất ít tan do đó phải đưa về dạng phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, phức này có khả năng thủy phân cho AgOH cần thiết cho quá trình khử. Do vậy dung dịch tráng Bạc gồm có : AgNO₃, NaOH, NH₄OH và chất khử. Sơ đồ phản ứng được tóm tắt như sau:



- Tác dụng của NH₄OH:

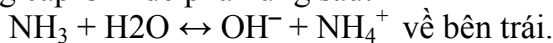
+ Cung cấp OH⁻ cho quá trình tạo Hydroxyt Bạc:



+ Cung cấp NH₃ tạo phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ tránh tạo Ag₂O màu nâu

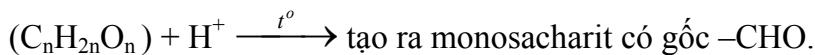
- Tác dụng của NaOH:

+ Cung cấp OH⁻ để phản ứng sau:

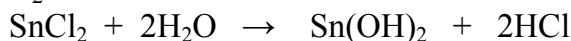


+ Cung cấp OH⁻ để tạo ra AgOH

Chất khử (cung cấp e): Là nhóm -CHO, thường dùng là đường.



Muốn quá trình tráng Bạc thêm nhanh thêm tốt, ta gia công sơ bộ bề mặt thủy tinh bằng dung dịch clorua thiếc II (SnCl₂.H₂O), trên mặt thủy tinh sẽ có những ion thiếc, sản phẩm của quá trình thủy phân SnCl₂ là:



Hydroxit nằm trong dung dịch thiếc ở trạng thái keo, phân bố thành lớp hấp thụ đều đặn ở trên bề mặt thủy tinh. Phân tử Sn(OH)₂ có tác dụng khử, nó rút ngắn quá trình tráng bạc rất nhiều và cùng với chất khử nó đưa phản ứng đến cùng.

8.8.3. QUY TRÌNH TRẮNG BẠC

Gồm có 4 bước:

• **Bước 1:** Chuẩn bị bề mặt thuỷ tinh, chất lượng của quá trình tráng bạc phụ thuộc vào rất nhiều khâu này.

+ Đánh nhẵn bề mặt thuỷ tinh

+ Tẩy sạch các chất béo, chất hữu cơ có trên bề mặt thuỷ tinh bằng HNO₃ hoặc bằng hỗn hợp axit sunfuric và Bicromatkali (H₂SO₄ + K₂Cr₂O₇)

+ Tẩy sạch lưu huỳnh bằng dung dịch SnCl₂ 0.05 – 0.1 %

+ Sau các quá trình rửa, bề mặt của thuỷ tinh hoàn toàn thấm ướt chất lỏng và cho đến khi tráng bạc, thuỷ tinh luôn luôn được ngâm trong nước cất.

• **Bước 2:** Chuẩn bị dung dịch tráng bạc:

+ Bình 1: Hoà tan AgNO₃ vào trong nước cất vừa khuấy vừa cho NH₄OH vào cho đến khi có xuất hiện kết tủa đỏ thì thêm NH₄OH vào cho đến hết.

+ Bình 2: Hoà tan NaOH vào 1 lít nước rồi sau đó cho bình 1 (không được đổ ngược lại).

+ Bình 3 : Hoà đường trong nước rồi cho H₂SO₄ vào hoà tan sau đó đun sôi khoảng 30 phút.

• **Bước 3:** Tráng Bạc.

+ Với sản phẩm bề mặt lớn phải bê bờ bằng sáp ong, parafin, sau đó trộn các dung dịch phủ lên bề mặt cần tráng dày 1cm, để vài phút cho lớp bạc dày dần sau đó để dung dịch thừa ra rồi rửa thuỷ tinh bằng nước cất hay bằng dung dịch etylic rồi để khô (dung dịch thừa thu hồi).

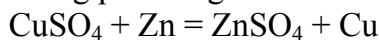
+ Đối với sản phẩm nhỏ thì cho dung dịch bạc vào trước sau đó đưa trực tiếp dung dịch khử vào rồi đưa lên máy lắc đều sau một thời gian nhất định thì đổ dung dịch thừa ra rửa bằng nước cất và để khô.

• **Bước 4:** Gia công bảo vệ lớp bạc .

+ Muốn bảo vệ lớp bạc cần phải phủ một lớp sơn bảo vệ. Trong một vài trường hợp, thoát tiên tráng một lớp đồng theo phương pháp điện ly và sau đó mới sơn để tránh các tạp chất có hại trong sơn, đặc biệt là tạp chất lưu huỳnh nó có thể làm hại đến lớp bạc .

+ Những gương có lớp đồng phủ ngoài lớp bạc có nhược điểm là hệ số giãn nở nhiệt của đồng và bạc khác nhau, khi sử dụng trong điều kiện nhiệt độ thay đổi có điều bất lợi vì lớp đồng sẽ bị bóc ra khỏi lớp bạc, gương bị hỏng. Nên tốt nhất dùng sơn chứa ít tạp chất lưu huỳnh.

+ Hoặc dùng phản ứng sau:



8.9 TRANG TRÍ BẰNG MEN MÀU VÀ KHUẾCH TÁN ION

8.9.1. TRANG TRÍ BẰNG MEN MÀU

Khái niệm chung

Men màu là thuỷ tinh màu dễ chảy hay thuỷ tinh dễ chảy trộn với chất màu sau đó dùng chất kết dính và chất pha loãng tạo thành hồ màu ta có thể vẽ, in lụa, phun trên bề mặt sản phẩm sau đó sấy và nung.

Men màu gồm có ba thành phần chính: Chất chảy, chất gây đục, chất nhuộm màu.

+ Chất chảy hay còn gọi là chất trợ dung: Chính là thuỷ tinh không màu dễ chảy. Nếu chất gây màu hoà tan hoàn toàn trong nó sẽ cho màu trong và ngược lại nếu hoà tan một ít hoặc không hoà tan trong nó thì cho màu đục.

+ Chất gây đục: Làm đục chất chảy do nó tồn tại dưới dạng vi tinh thể có chiết suất khác với chất chảy. Thường dùng là SnO₂, ZnO, CeO₂, TiO₂.

+ Chất gây màu: Là các ôxyt kim loại đơn hoặc kép dạng spinel (MeO.Me₂O₃). Các ôxyt kim loại đơn thường dễ tan trong chất chảy nên cho màu trong. Còn các ôxyt kim loại kép ít tan trong chất chảy nên cho màu đục.

Một số chất gây màu hay dùng:

- Xanh nước biển: CoO , $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
- Xanh lá cây : Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$
- Màu đỏ : CdS , CdSe
- Màu vàng : CdS

Tổng hợp men màu

Theo hai hướng sau:

- 1- Frit (quá trình nấu chảy trước) phối liệu chất chảy cùng chất nhuộm màu. Trường hợp này thường đạt men màu trong nếu không có chất gây đục.
- 2- Frit phối liệu chất chảy riêng (sau khi frit phải qua sấy, nghiền mịn, sàng) rồi sau đó trộn với chất nhuộm màu.

Chất kết dính và chất pha loãng

Chất kết dính hay chất liên kết là những hợp chất hữu cơ có thể liên kết bột mịn lại và có thể cháy hết ở nhiệt độ $< 450^\circ\text{C}$ (nhựa thông, dầu thực vật,...).

Chất pha loãng là những dung môi nhẹ dễ bay hơi được sản xuất từ các loại dầu thực vật bằng cách chiết, ép, chưng.

Men màu sau khi tổng hợp ở dạng bột mịn, dùng chất liên kết và chất pha loãng để trộn đều thành vữa màu rồi in, vẽ hoặc phun và hỗn hợp màu ấy phân bố đều bám chắc lên bề mặt thủy tinh sau khi trang trí. Khi nung chất pha loãng sẽ bay hơi, chất liên kết sẽ cháy huỷ.

Hàm lượng chất liên kết và chất pha loãng phải thích hợp. Nếu quá nhiều sẽ gây bọt khi nung và mật độ chất màu sẽ nhỏ. Nếu quá ít thì chất màu sẽ không bám được lên bề mặt thủy tinh và khó điều chỉnh, sửa đổi.

Yêu cầu về men màu

Về hình thức: Màu đẹp, tươi bóng, hình ảnh sắc nét.

Về tính chất: Phải bền hoá cao, độ bền cơ nhất định.

Về kỹ thuật: Hệ số giãn nở nhiệt của men và thủy tinh phải xấp xỉ nhau. Nếu khác nhau dẫn đến nứt vỡ, cong vênh lớp men. Nhiệt độ nóng chảy của men phải nhỏ hơn nhiệt độ chảy mềm của thủy tinh.

8.9.2. TRANG TRÍ BẰNG KHUẾCH TÁN ION

Giới thiệu

Đây là một trong những kỹ thuật trang trí bề mặt thủy tinh lâu đời nhất mà cơ sở của nó là dựa trên sự khuếch tán ion Ag^+ và Cu^{2+} vào bề mặt thủy tinh ở nhiệt độ cao.

Từ thế kỷ 14 người ta dùng bạc khuếch tán để trang trí kính cửa sổ của nhà thờ. Đến giữa thế kỷ 19 người ta mở rộng trang trí cho cả thủy tinh dân dụng. Cũng trong thời gian này người ta cũng phát minh ra sự khuếch tán ion đồng vào bề mặt thủy tinh và tìm được hai màu đỏ, đen. Vào những năm 60 của thế kỷ 20 người ta kết hợp giữa đồng và bạc để tạo ra màu xanh lá cây.

Cơ sở lý thuyết

Muốn khuếch tán một loại ion nào đó vào bề mặt thủy tinh người ta dựa vào nhiệt độ nóng chảy của muối chứa ion cần khuếch tán và nhiệt độ chảy mềm của thủy tinh cần trang trí. Thường người ta trộn muối cần khuếch tán với chất mang màu (đất sét hoặc cao lanh) theo một tỷ lệ thích hợp sau đó dùng chất pha loãng tạo hồ vữa vẽ sau đó in hoặc vẽ lên bề mặt thủy tinh, qua sấy, nung cho đến khi các ion khuếch tán đạt yêu cầu nghĩa là cho màu đẹp. Quá trình khuếch tán là quá trình thay thế ion kiềm của thủy tinh (chủ yếu ở trên bề mặt thủy tinh) bằng các ion Ag^+ và Cu^{2+} từ các hợp chất mang màu.

Mức độ khuếch tán

Mức độ khuếch tán của ion Ag^+ và Cu^{2+} vào bề mặt thủy tinh phụ thuộc vào nhiều yếu tố.

Thành phần thủy tinh cơ sở

Thuỷ tinh càng giàu kiềm thì quá trình khuếch tán xảy ra càng mạnh và ngược lại thì quá trình khuếch tán xảy ra chậm.

Thành phần hỗn hợp khuếch tán

Tỷ lệ chất mang màu (đất sét hoặc cao lanh) và muối kim loại có ảnh hưởng quyết định đến khả năng khuếch tán của các ion. Với Bạc dùng đất sét đã nung và chất pha loãng là dầu thông. Với Đồng dùng đất sét chưa nung và chất pha loãng là nước. Lượng muối kim loại khuếch tán phải không chế cho phù hợp khi đó quá trình khuếch tán mới đạt hiệu quả cao.

Nếu muối khuếch tán nhiều không có tác dụng khuếch tán mạnh mà gây ra lãng phí, còn ít quá thì không tạo được sự khuếch tán cao. Lượng chất pha loãng không được quá lớn sẽ gây hiện tượng nhòe khi in, cũng không được quá bé làm cho quá trình in khó, các hạt không thể lọt qua lưới in. Ở đây ta phải xác định:

- Loại đất sét, cao lanh nào có thể dùng làm chất mang màu
- Loại muối Đồng muối Bạc nào là thích hợp
- Tỷ lệ giữa chất mang màu và muối kim loại
- Tỷ lệ giữa chất mang màu, muối kim loại và chất pha loãng.

Đường cong nung

Nhiệt độ nung cao nhất và thời gian lưu tại nhiệt độ đó quyết định khả năng khuếch tán và chiều sâu khuếch tán. Ta biết sự thay đổi độ nhót của thuỷ tinh không tuân theo quy luật đường thẳng nên không thể nói sự khuếch tán tăng theo sự tăng của nhiệt độ nung đều đặn. Độ nhót của thuỷ tinh giảm đáng kể khi thuỷ tinh ở nhiệt độ chảy mềm và trên nó nên ở nhiệt độ này các ion Ag^+ và Cu^{2+} dễ dàng khuếch tán vào bề mặt thuỷ tinh (chúng đi vào lỗ hổng của mạng) để thay thế kiềm.

Chiều dày của sản phẩm và vị trí đặt trong lò nung

Sản phẩm càng dày thì thời gian hạ nhiệt độ càng lâu hơn do thuỷ tinh có hệ số dẫn nhiệt nhỏ nên mức độ khuếch tán tốt hơn. Tương tự như vậy đối với vị trí của sản phẩm đặt trong lò nung: Ở những chỗ nào các sản phẩm đặt gần nhau thì mức độ khuếch tán sẽ mạnh hơn so với những vị trí khác. Đó là do ảnh hưởng của sự bức xạ nhiệt làm kéo dài nhiệt độ vùng màu trang trí.

Môi trường khí trong lò nung

Yếu tố này ảnh hưởng rất ít đến mức độ khuếch tán ion. Nó ảnh hưởng chủ yếu đến hoá trị của các ion làm thay đổi màu sắc.

8.9.3. CÁC LOẠI LÒ NUNG THUỶ TINH TRANG TRÍ BỀ MẶT

Để nung sản phẩm thuỷ tinh vừa trang trí bằng phương pháp khuếch tán ion, men màu,... Người ta thường dùng 3 loại lò điện sau: Lò phòng, lò băng và lò chuồng. **Lò phòng**

Có dạng hình hộp chữ nhật, thể tích từ $0.3 - 2m^3$. Kết cấu gồm khung kim loại (thường dùng tôn) để bảo vệ lò đồng thời vừa tạo tính thẩm mỹ. Bên trong lò là lớp samôt. Ở tường lò, đáy lò, nóc lò, cửa lò đều có các rãnh để quấn dây điện trở, các rãnh này đều có độ sâu 2cm. Số rãnh trong lò phụ thuộc vào nhiệt độ yêu cầu khi thiết kế. Do yêu cầu chênh lệch nhiệt độ trong lò bé nên người ta thường bố trí dây điện trở trên tất cả bề mặt samôt. Tất cả các mặt trong đều có dạng phẳng, riêng mặt trong của nóc có dạng vòm. Giữa nóc lò còn có ống khói có nắp đậy để hút khí từ men màu bay ra và dùng để điều chỉnh môi trường nung. Ở cửa có cửa sổ nhỏ gắn nắp đậy để quan sát, kiểm tra sản phẩm, phần trên của tường sau có gắn can nhiệt. Bên trong lò có các gờ để đặt các giá kim loại. Các giá kim loại được sắp xếp theo dạng tầng phân chia lò thành nhiều ngăn, sản phẩm thuỷ tinh được đặt trong các ngăn đó. Tùy theo chiều cao của sản phẩm người ta linh hoạt thay đổi số tầng sao cho năng suất lò cao nhất. Trên các giá kim loại đó có đục lỗ tròn theo dạng hình răng sấu nhằm làm giảm sự chênh lệch nhiệt độ giữa mặt trên và mặt dưới của giá đỡ. Khung kim loại để ổn định lò và các giá đỡ đặt sản phẩm thuỷ tinh được chế tạo từ các kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao, độ cứng

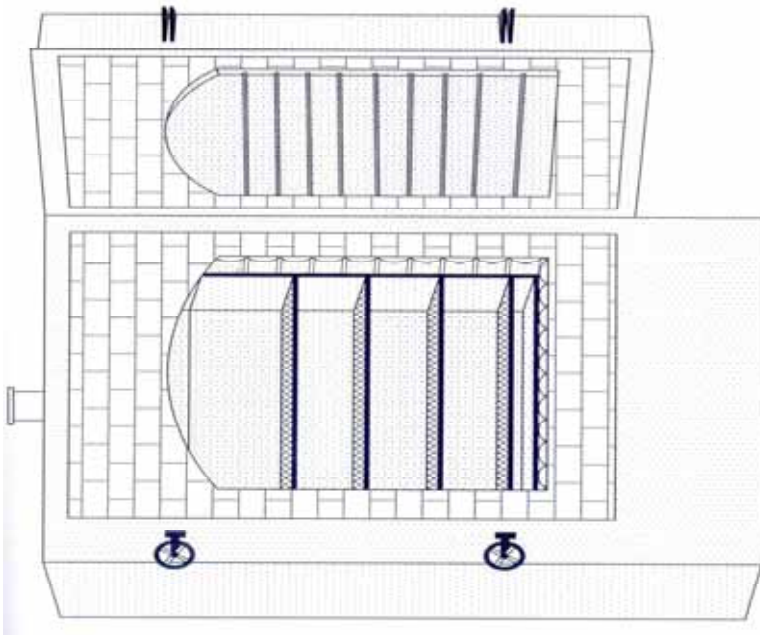
lớn, độ biến dạng dưới tải trọng nhỏ. Do yêu cầu khắc khe về chế độ nung, môi trường nung và độ đồng đều nhiệt độ trong lò nên lò cang nhỏ thì việc đảm bảo các yếu tố đó càng dễ hơn. Tuy nhiên phải tính đến hiệu quả kinh tế, năng suất lò. Người ta rút ra từ thực tế thể tích lò từ 0.3 – 2m³ là hợp lý. Mặt khác đối với lò này việc tháo dỡ sản phẩm chỉ có thể thực hiện qua cửa lò nên nếu lò quá sâu thì việc tháo dỡ gặp nhiều khó khăn. Về chiều cao lò, nếu lò quá cao thì sự chênh lệch nhiệt độ trong lò càng lớn.

Lò phòng dùng để nung các sản phẩm có thành dày và loại đất tiền. Kích thước sản phẩm không cần đồng đều nhưng số lượng nhỏ.

Lò phòng có ưu điểm là độ đồng đều về nhiệt độ cao và dễ điều chỉnh nhiệt độ. Nhưng do lò làm việc gián đoạn nên năng suất lò không cao. Quá trình đốt nóng và hấp ủ dài hơn lò băng.

Hình sau:





Lò băng

Lò băng giống lò tuynel được đốt bằng ga, dầu hoặc điện. Lò có dạng hình hộp chữ nhật dài và không có cửa. Chiều dài toàn bộ của lò khoảng 15m, chiều rộng khoảng 0,7m và chiều cao không gian nung khoảng 0,5m. Toàn bộ lò chia thành nhiều zona ứng với nhiệt độ khác nhau theo loại hình trang trí và chiều dày sản phẩm. Sản phẩm di chuyển trong lò nhờ một băng tải xích quay quanh hai trục. Hai trục này đặt ở hai đầu lò, hoạt động nhờ hệ thống truyền động bằng động cơ điện. Vận tốc băng phụ thuộc vào loại hình trang trí và chiều dày sản phẩm. Vận tốc băng có thể điều chỉnh bằng cách điều chỉnh tốc độ quay của động cơ hoặc điều chỉnh tỉ số truyền trong hộp số. Mức độ phẳng của bề mặt phụ thuộc khoảng cách giữa 2 con lăn.

Tường và vòm lò được cấu tạo gồm ba lớp. Lớp trong cùng bằng samôt có rãnh để lắp dây điện trở. Tuy nhiên vùng có dây điện trở kéo dài từ đầu đến hết zona nung. Trên tường và vòm lò còn chừa lỗ để quan sát và đặt can nhiệt. Lớp kế samôt là lớp vật liệu cách nhiệt. Ngoài cùng là lớp kim loại bảo vệ gắn vào khung kim loại của lò. Chiều dày của lớp samôt và lớp vật liệu cách nhiệt ở từng zona thay đổi tùy theo nhiệt độ của từng zona. Dựa vào đường cong nung ta có thể chia lò làm 4 zona:

- Zona 1: Cháy chất hữu cơ (nhiệt độ thường đến 300°C) nâng nhiệt từ từ tránh hiện tượng bay hơi mạnh gây rỗ bề mặt. Sau đó nâng nhiệt nhanh lên đến nhiệt độ nóng chảy của men (nhỏ hơn nhiệt độ ủ cao).

- Zona 2: Là zona lưu sản phẩm ở nhiệt độ chảy mềm của men. Thời gian lưu ở đây càng dài men càng chảy láng và bám chắc hơn vào sản phẩm.

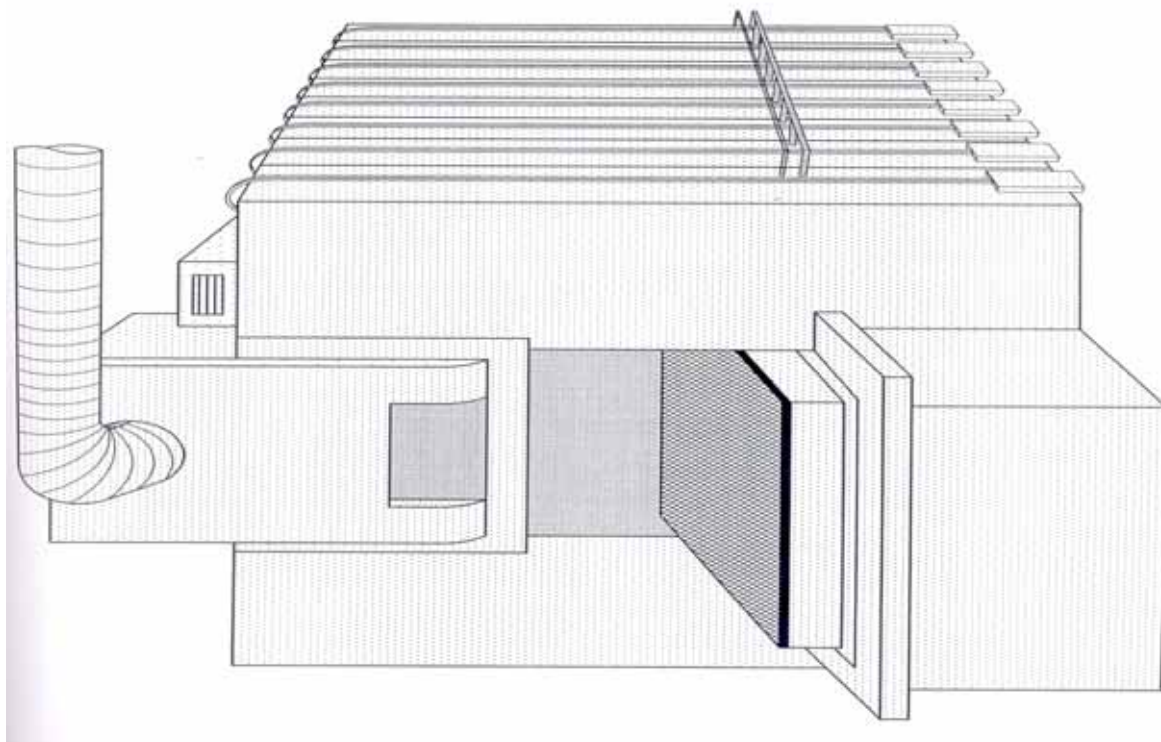
- Zona 3: Là zona làm lạnh chậm. Hạ nhiệt độ từ nhiệt độ nung về nhiệt độ ủ dưới.

- Zona 4: Là zona làm lạnh nhanh đến nhiệt độ thường.

Về sau người ta thường dùng khí xoáy trong lò để sự chênh lệch nhiệt độ theo chiều cao lò là bé nhất.

Lò này được dùng cho sản phẩm rẽ tiền thành mỏng và sản xuất hàng loạt. Đảm bảo năng suất cao, nhiệt tiêu tốn thấp hơn lò phòng. Môi trường nung thường là oxy hoá.

Nhược điểm của nó là khó điều chỉnh nhiệt độ ở các zôn và hai đầu lò.



Lò chuồng

Có hình dạng như cái chuông úp, dùng để nung các mặt hàng thủy tinh với tất cả các loại hình trang trí. Thường dùng nung sản phẩm thủy tinh được trang trí bằng khuếch tán ion. Do nó có dạng hình trụ nên chế độ nung và môi trường nung trong lò cũng được thay đổi dễ dàng.

Lò có cấu tạo từ hai chuông, chuông ngoài và chuông trong: Chuông trong bằng kim loại dày khoảng 5mm có gân chịu lực. Thể tích 0.3 – 2m³, chuông được úp vào một rãnh tròn ở mặt trên của đáy lò. Trong rãnh người ta đổ đầy dầu silicon. Dầu này tạo thành van chất lỏng vừa tạo không gian kín cho lò vừa phòng sự cháy nổ khi thả khí than để đạt màu đỏ khuếch tán. Trên đỉnh chuông có các móc để cấu chuông lên khi dỡ lò.

Chuông ngoài cấu tạo gồm 3 lớp: Lớp samốt có dạng hình trụ tròn mặt trên có dạng tấm tròn phẳng. Bên trong có rãnh sâu cỡ 2cm để lắp dây điện trở. Chúng được lắp khếp từ các viên gạch cong lại với nhau. Kế tiếp là lớp vật liệu cách nhiệt và ngoài cùng là lớp kim loại bảo vệ lò. Ngoài ra còn có khung kim loại chịu lực làm điểm tựa cho toàn lò.

Mặt ngoài của chuông trong cách mặt trong của chuông ngoài cỡ 10 – 15cm.

Chuông ngoài cũng được cấu lên khi dỡ lò. Khi hạ xuống chuông được định hướng bằng hai trục kim loại. Giữa chuông ngoài và chuông trong được gắn với nhau bởi một gờ cao khoảng 0,1m.

Đáy lò gồm hai lớp: Lớp samốt có dạng hình đặc biệt gồm một rãnh sâu để lắp chuông trong. Ở giữa có 3 trụ kim loại để làm giá đỡ nâng các giá đặt sản phẩm. Hai bên có hai trụ kim loại để cố định chuông trong và chuông ngoài.

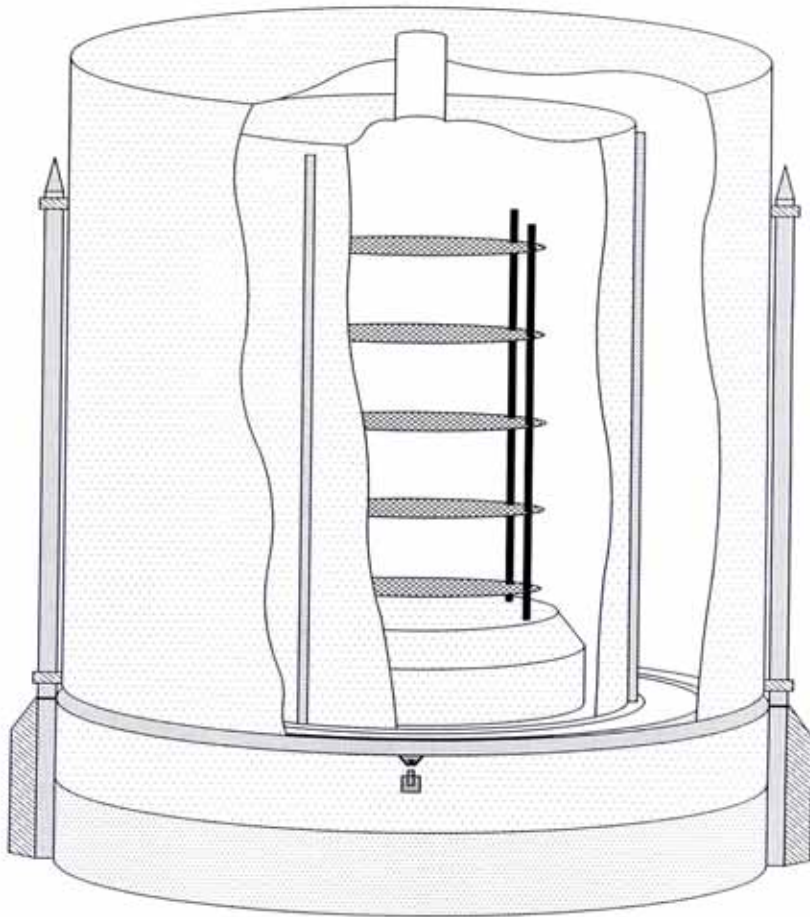
Ngoài ra ở đáy lò còn cấu tạo các lỗ để điều chỉnh môi trường nung, lắp ống thải khí chính giữa có lỗ để lắp quạt. Quạt được dùng để tạo khí xoáy nhằm tránh sự chênh lệch nhiệt độ trong lò.

Lớp bê tông tạo thể vững chắc cho toàn bộ lò.

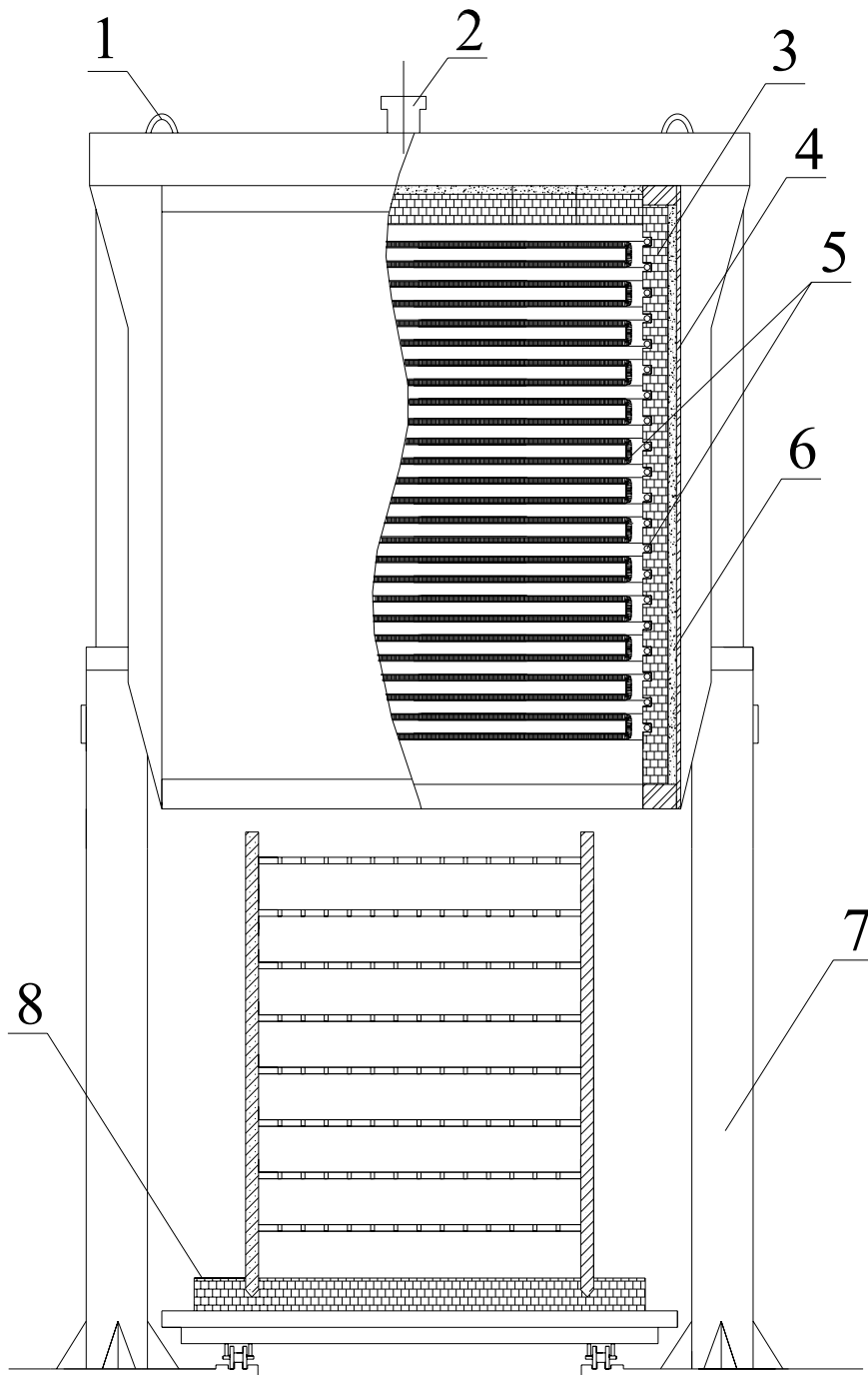
Các giá đặt sản phẩm được đặt trên 4 trụ kim loại. Trên mỗi trụ cấu tạo một lỗ nhỏ, mỗi lỗ cách nhau khoảng 5cm để có thể điều chỉnh khoảng cách giữa hai giá đặt sản phẩm sao cho năng suất lò là cao nhất. Phần trên của trụ đặt các can nhiệt để so sánh nhiệt độ giữa phần trên và phần dưới của lò. Các giá và trụ được làm bằng inox. Các giá có dạng hình tròn được đục nhiều lỗ để giảm chênh lệch nhiệt độ giữa trên và dưới giá đỡ.

Lò chuồng có ưu điểm là nung cho mọi loại hình trang trí vì độ đồng đều nhiệt độ tốt, điều chỉnh nhiệt độ dễ dàng. Ưu điểm hơn lò phòng là xếp dỡ sản phẩm dễ dàng hơn. Cũng như lò phòng lò chuồng làm việc gián đoạn nên năng suất chưa cao.

Hình vẽ:



**Lò chuồng cơ giới hoá
Cấu tạo**



Ghi chú:

1. Móc để cầu chuông khi dỡ lò
2. Ống thoát khí
3. Tường lò
4. Vỏ thép
5. Dây điện trở
6. Lớp bảo ôn amiăng

7. Trụ đỡ lò

8. Xe goòng

Cấu tạo là một hình hộp chữ nhật rỗng có khung bằng thép, không có cửa. Thể tích của lò từ 2 – 3m³ hoặc lớn hơn tùy loại sản phẩm nung, vì ta nung sản phẩm trang trí nên thể tích như trên là hợp lý. Bên ngoài được bao bọc bởi lớp vỏ thép, bên trong là lớp gạch chịu lửa và được bảo ôn bằng lớp amiăng. Toàn bộ trọng lượng của lò được đỡ trên hai trụ. Hai trụ được cấu tạo như hai pittông có thể nhấc lên hoặc hạ xuống theo một trục cố định bằng hệ thống thủy lực. Các trụ được định vị một cách chắc chắn để đảm bảo không gây chấn động mạnh khi nâng hạ lò.

+ **Tường lò:** Gồm 3 lớp

- Lớp ngoài cùng là vỏ thép có tác dụng tạo thể vững chắc cho lớp gạch bên trong, mặt khác tăng tính thẩm mỹ cho lò.

- Lớp bảo ôn amiăng ở giữa giữ cho lò ít tổn thất nhiệt.

- Lớp trong cùng là gạch chịu lửa dinát nhẹ. Vì nhiệt độ nung sản phẩm trang trí không lớn, cao nhất chỉ đến 700°C nên chọn gạch chịu lửa là dinát nhẹ, mục đích làm giảm đáng kể trọng lượng của lò.

Lớp gạch bên trong tường có các rãnh song song rộng khoảng 2cm, sâu 2cm, khoảng cách giữa chúng tùy theo yêu cầu về nhiệt độ thiết kế để đặt các dây điện trở bằng wonfram. Các dây điện trở được chia thành nhiều nhóm, hoạt động riêng lẻ nhằm mục đích nâng hạ nhiệt một cách đều đặn. Khi nâng nhiệt thì mở dần từng nhóm dây một, chúng được điều khiển bằng hệ thống tự động và được cài đặt trước. Mặt khác phòng sự cố một vài dây điện trở có thể bị hỏng nhưng vẫn đảm bảo nhiệt độ nung trong lò.

Xung quanh tường lò được bố trí các can nhiệt đo nhiệt độ của từng vị trí khác nhau trong lò, để điều chỉnh các dây điện trở làm việc sao cho không có sự chênh lệch nhiệt độ quá lớn trong không gian lò.

+ **Nóc lò:** Gồm 3 lớp như tường lò.

Nóc lò được xây phẳng. Ngoài ra còn có cửa để thoát nhiệt khi làm lạnh và cũng tại cửa này ta cho khí than vào để tạo môi trường khử trong lò khi nung sản phẩm khuếch tán iôn. Nóc lò có ống khói, có các móc để cầu chuông khi nâng lò lên mà không có sự trợ giúp của hệ thống thủy lực. Móc được hàn chặt vào thanh thép phía bên trên nóc lò.

+ **Xe goòng:** Có tác dụng là đẩy lò khi thực hiện quá trình nung.

Xe goòng cấu tạo từ khung thép có tiết diện bằng tiết diện đáy lò. Bên trên xe goòng là lớp gạch chịu lửa dinát hoặc samôt. Phía dưới lớp gạch chịu lửa ta có thể lót một lớp amiăng hoặc bông thủy tinh để bảo ôn.

Xe goòng chạy trên đường ray, xe di chuyển được là nhờ hệ thống truyền động từ bên ngoài. Khi lò đi xuống thì phần dưới của lò sẽ khớp với xe goòng, tạo không gian kín trong lò khi nung.

Phía trên xe có giá để sản phẩm bằng inox. Giá được cấu tạo như hình vẽ trên.

+ **Trụ đỡ:** Có cấu tạo như một hệ thống pittông xilanh bằng thép. Nó vừa bảo đảm thể vững chắc cho lò, vừa nâng lò lên hay hạ lò xuống một cách dễ dàng mà không gây chấn động nhờ điều chỉnh bằng hệ thống thủy lực.

Nguyên tắc hoạt động

Sau khi in lựa lên bề mặt thủy tinh bằng men màu hay hồ màu (đất sét - muối đồng) được sấy khô tự nhiên. Sau đó xếp lên giá của xe goòng, cho xe goòng chạy vào vị trí mà tại đó lò hạ xuống sẽ khớp với xe. Vị trí này được cài đặt theo một chế độ tự động, cứ đến vị trí này xe goòng tự động dừng lại. Lúc này lò sẽ từ từ hạ xuống chông khớp với xe goòng.

Tiếp đến là quá trình nâng nhiệt để nung sản phẩm. Nhiệt độ được cài đặt tùy theo loại sản phẩm cần nung, được hiển thị trên màn hình điều khiển. Ở đây các dây điện trở tự động ngắt mở

sao cho nhiệt độ trong lò đạt yêu cầu, bên cạnh đó nhiệt độ còn được điều khiển bằng một biến trở. Thời gian lưu ở nhiệt độ nung cũng được cài đặt trước.

Đến giai đoạn làm lạnh ta có thể cho lò nâng lên một chút, đồng thời mở từ từ những cửa trên nóc lò. Khi hạ đến nhiệt độ an toàn cho sản phẩm ta nâng lò lên đến vị trí cao nhất và cho xe goòng mang sản phẩm đã nung chạy ra. Tiếp tục cho xe goòng khác chạy vào và tiến hành quá trình nung mẻ mới.

Ưu điểm và hạn chế

+ **Ưu điểm:** Đây là loại lò tự động hoá cao, ít tiêu tốn sức lao động cho con người. Ít tổn thất nhiệt ra môi trường do bảo ôn tốt và không gian lò kín. Đối với lò này ta có thể sử dụng nhiên liệu là ga hoặc dầu và có thể nung các sản phẩm gốm sứ cao cấp, nhiệt độ nung và thể tích của lò lớn hơn nhiều lần.

+ **Hạn chế:** Khi nâng lò lên hay hạ lò xuống ít nhiều cũng gặp những khó khăn như trọng lượng lò lớn cần lực đẩy lớn. Làm nguội khó khăn, nhưng ta có thể lắp quạt thổi để làm nguội. Vì lò có tiết diện chữ nhật nên tạo ra góc chết, so với lò có tiết diện tròn thì hiệu quả kém hơn.

Một số lò chuồng nung sản xuất ceramic nói chung và thủy tinh trang trí nói riêng .
(www.hed.com/unique/bellkilns.html)





Chương 8: Thủy tinh chịu nhiệt chịu hóa

Nói chung tất cả các loại thủy tinh đều phải có độ chịu nhiệt và chịu hóa nhất định nhưng với một số loại sản phẩm tính chất này là căn bản.

Thủy tinh chịu nhiệt chịu hóa chủ yếu dùng để sản xuất các dụng cụ hóa học nên nó còn có tên là thủy tinh làm dụng cụ hóa học. Trước kia trong thủy tinh làm dụng cụ hóa học không có B_2O_3 nên khó nấu và hệ số giãn nở nhiệt khá lớn. Đến thế kỉ 20 người ta dần dần cho thêm B_2O_3 vào cải thiện được nhiều tính chất của nó.

Thủy tinh Borosilicat có ưu điểm là chịu nhiệt tốt (thủy tinh gọi là bền nhiệt khi có hệ số giãn nở nhiệt $\alpha \leq 50.10^{-7}$) nhưng chịu kiềm kém. Mặc khác qui trình công nghệ, chế độ nấu loại thủy tinh này cũng khó khăn, đồng thời lượng Borax được sử dụng tương đối lớn nên giá thành sản phẩm tương đối cao.

Trong những năm 30 của thế kỉ 20, thủy tinh thạch anh và thủy tinh có hàm lượng SiO_2 cao xuất hiện đã cải thiện nhiều tính năng của thủy tinh làm dụng cụ hóa học nhưng qui trình công nghệ sản xuất 2 loại thủy tinh này rất phức tạp, giá thành sản phẩm cao nên chúng chỉ được dùng trong trường hợp cần yêu cầu kĩ thuật cao. Ngoài ra thủy tinh alumoborosilicat cũng là một loại thủy tinh làm dụng cụ hóa học tương đối tốt.

8.1 Thủy tinh dùng trong phòng thí nghiệm

Dùng làm dụng cụ thí nghiệm và các dụng cụ chứa đựng nhiều loại hóa chất khác nhau nên thủy tinh này có 3 yêu cầu cơ bản:

- Có độ chịu hóa cao, chịu được tác dụng của nhiều loại hóa chất khác nhau.
- Có độ chịu nhiệt cao.
- Có khả năng kết tinh bé khi gia công nhiệt.

Để đáp ứng những yêu cầu ấy phải dùng các loại thủy tinh borosilicat, alumoborosilicat hay thủy tinh thuộc hệ nhiều cấu tử phức tạp. Ngoài các ôxyt thường dùng như Al_2O_3 , B_2O_3 , BaO người ta còn dùng thêm ZnO , ZrO_2 . Thủy tinh dùng trong phòng thí nghiệm có hàm lượng kiềm tương đối ít nên nó có độ chịu hóa cao(đặc biệt đối với nước), chịu nhiệt lớn. Với những dụng cụ đun nấu còn chú ý sau: Loại bình nhỏ thành mỏng thường dùng thủy tinh có hệ số giãn nở nhiệt $\alpha \leq 50.10^{-7}$. Độ chịu dao động nhiệt đến $200^{\circ}C$. Loại thành dày, dày đến 1cm thì chịu được đến $50^{\circ}C$. Độ bền nước, bền axit phải đạt cấp 1 và bền kiềm phải ở cấp 2. Mặc khác, hình dạng của các bình cũng ảnh hưởng nhiều đến độ bền nhiệt: Kém bền nhất là loại cốc có mỏ, loại này khi đốt nóng hay làm lạnh đột ngột nó dễ bị vỡ ở góc đáy bình nơi chịu ứng suất uốn lớn. Để khắc phục điều này người ta dùng bình tam giác bền hơn. Loại bình hình cầu có độ bền nhiệt tốt nhất.

.2 Tắm lọc bằng thủy tinh

Là những tấm có nhiều lỗ được làm từ bột thủy tinh có độ chịu hóa cao thiêu kết lại. Sau khi thành hình, các tấm ấy được hàn vào phiến thủy tinh.

Tác dụng: Dùng để lọc và sấy khô các kết tủa.

Chế tạo: Nghiền mảnh thủy tinh có độ chịu hóa cao bằng máy nghiền bi với bi là thủy tinh cùng loại. Phân loại cỡ hạt bằng rây (đường kính lỗ của tấm lọc tùy thuộc vào kích thước hạt bột thủy tinh). Ví dụ: Để có tấm lọc với đường kính lỗ $100\mu\text{m}$ phải dùng bột cỡ 0,15-0,2mm. Loại có lỗ $25\mu\text{m}$ phải dùng bột loại 0,05mm. Sau khi rây chọn cỡ hạt thích hợp thì cho bột vào khuôn có kích thước tương đương với tấm lọc và cho vào lò điện đốt nóng đến nhiệt độ gần với nhiệt độ mềm của thủy tinh (thiêu kết)

8.3 Thủy tinh ampun

Dùng để bảo quản các loại thuốc. Nếu dùng thủy tinh thông thường chứa thuốc, kiềm dễ bị thôi ra phá hoại các tính năng của thuốc, thậm chí làm cho thuốc kết tủa. Do đó tất cả các loại thuốc tiêm dưới da đều phải chứa trong các dụng cụ làm từ thủy tinh trung tính. Thủy tinh này có đặc điểm không thôi kiềm khi tiếp xúc với thuốc. Mặt khác thủy tinh ampun không được chứa các kim loại nặng như PbO , Sb_2O_3 , As_2O_3 và nhiều Al_2O_3 , B_2O_3 .

Sau khi sản xuất ra ống để gia công thành ampun phải kiểm tra lại tính chất của thủy tinh:

-Xác định độ bền nước bằng cách cho dung dịch phenolphthalêin vào ampun và giữ trong 2 giờ ở 120°C . Dung dịch vẫn giữ độ trong suốt như lúc đầu là đạt.

-Cho thuốc vào ampun và giữ một thời gian xem thuốc có bị biến chất, bị kết tủa không. Nếu không có gì thay đổi là đạt.

8.4 Thủy tinh làm nhiệt kế

Nhiệt kế từ thủy tinh đầu tiên do Galile Galilei làm vào cuối thế kỉ 16. Nhiệt kế từ thủy tinh thông thường có thể đo đến nhiệt độ 400°C . Loại thủy tinh borosilicat có thể dùng đo đến 510°C . Loại cao SiO_2 (96% SiO_2) có thể đo đến 1400°C . Thủy tinh làm nhiệt kế phải đạt những yêu cầu sau:

-Không bị kết tinh khi gia công nhiệt.

-Phải là loại thủy tinh khó chảy.

-Có nhiệt độ mềm cao và hệ số giãn nở nhiệt bé.

Thủy tinh này được nấu trong lò nồi như các loại thủy tinh kĩ thuật khác và phải được hấp ủ cẩn thận. Muốn đọc nhiệt độ dễ trong nhiệt kế thường có một nền trắng hoặc màu làm từ men đục hay màu.

8.5 Thủy tinh thạch anh

Nguyên liệu dùng để nấu thủy tinh thạch anh là các loại thạch anh tinh khiết. Do nguyên liệu và công nghệ sản xuất khác nhau nên có 2 loại thạch anh: Thạch anh trong suốt và loại bán trong suốt. Loại bán trong suốt nấu từ cát thạch anh tinh khiết chứa nhiều bọt khí nhỏ nên ánh sáng đi vào nó bị tán xạ. Thủy tinh thạch anh trong suốt được nấu từ pha lê thiên nhiên hoặc thủy phân hay oxy hóa SiCl_4 bằng ngọn lửa cao nhiệt.

8.5.1 Tính chất hóa lí của thủy tinh thạch anh

a/ Tính chất cơ học: Thủy tinh thạch anh không trong suốt có mật độ 2,02- 2,08g/cm³ ứng với độ rỗng 5-7,5%. Mật độ thạch anh trong suốt 2,2g/cm³. Thủy tinh thạch anh có cường độ chịu nén còn chịu kéo chịu uốn tương đối nhỏ. Thủy tinh thạch anh không trong là 3000kg/cm², 230kg/cm², 450kg/cm², còn thủy tinh thạch anh trong suốt là 6000kg/cm², 770kg/cm², 1150kg/cm².

b/ Tính chất nhiệt: Hệ số giãn nở nhiệt bé ($\alpha = 5,4 \cdot 10^{-7}$ ở 20°C) nên có độ bền nhiệt cao. Có thể đốt nóng đến 1000°C rồi làm lạnh đột ngột bằng nước lạnh mà không bị nứt vỡ. Nếu sử dụng lâu có thể đốt nóng đến $1100-1200^\circ\text{C}$, nếu sử dụng thời gian ngắn có thể đốt đến 1400°C .

c/ Tính chất hóa học: Thủy tinh thạch anh không hoạt động, không tác dụng với phần lớn các hóa chất. Đối với axit trừ HF và H₃PO₄ ra hầu hết như bất kỳ axit hữu cơ hay vô cơ có nồng độ như thế nào và ở nhiệt độ cao hay thấp không thể ăn mòn thủy tinh thạch anh. Nó là vật liệu chịu axit tốt nhất. Đối với kiềm và muối kiềm khả năng chịu đựng của nó kém hơn.

d/ Tính chất điện: Thủy tinh thạch anh có cường độ điện môi lớn, độ tổn thất điện môi bé, độ dẫn điện bé ngay cả ở nhiệt độ cao. Nó là một trong những chất điện môi hoàn thiện nhất.

e/ Tính chất quang học: Thủy tinh thạch anh cho qua tia tử ngoại rất tốt nên nó có giá trị lớn trong khoa học kỹ thuật. Chiết suất n_D= 1,4584, bé nhất so với các loại thủy tinh khác.

f/ Độ nhớt: Thủy tinh thạch anh có độ nhớt rất cao. Ngay cả ở 2000⁰C nó cũng không chảy nhớt như thủy tinh thông thường ở 1480⁰C. Nhưng nâng nhiệt độ cao hơn nữa thì nó bị bay hơi. Khi có tạp chất và tạp chất tăng lên độ nhớt của thủy tinh thạch anh sẽ giảm. Độ nhớt của thủy tinh thạch anh không trong nhỏ hơn thạch anh trong suốt.

8.5.2 Cách chế tạo thủy tinh thạch anh:

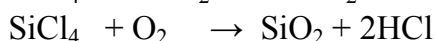
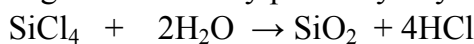
Thủy tinh thạch anh có độ nhớt khi nấu và khi thành hình đặc biệt cao. Mặc khác nhiệt độ nóng chảy của SiO₂ là 1713⁰C mà nhiệt độ bay hơi của nó là 2100⁰C chênh nhau không nhiều lắm nên phải dùng thiết bị và phương pháp chế tạo đặc biệt. Đó là nguyên nhân làm cho nền công nghiệp thủy tinh thạch anh phát triển chậm, giá thành sản phẩm cao, việc sử dụng bị hạn chế.

a/ Cách chế tạo thạch anh trong suốt:

-Nguyên liệu : SiO₂ thiên nhiên trong suốt và tinh khiết. Trước khi nấu phải qua các bước: Chọn lựa những miếng hoàn toàn trong rồi rửa bằng HCl, bằng nước cất, sấy, đập, sàng.

-Nấu: Có nhiều phương pháp. Thường nấu thủy tinh trong điều kiện chân không rồi trước khi kết thúc quá trình nấu ta tăng áp lực trên bề mặt về áp suất thường hoặc lớn hơn. Quá trình nấu thường tiến hành trong lò điện cảm ứng chân không.. Trước khi nấu ta hút không khí trong lò khoảng 10-15 phút đến áp lực tuyệt đối 0,5mmHg rồi nối điện vào lò. Sau khi nấu 3 giờ tăng thêm công suất 15-20% đồng thời cho thông không khí(hoặc tăng áp) lò trong 20-30 phút. Phương pháp thứ 2 là dùng đèn xi. Cho dòng khí mang những hạt nguyên liệu cỡ 0,1-0,3mm đi qua ngọn lửa của đèn xi, nguyên liệu sẽ rơi xuống chảy dần thành thủy tinh thạch anh trong suốt. Khí đốt là hỗn hợp hydro và oxy.

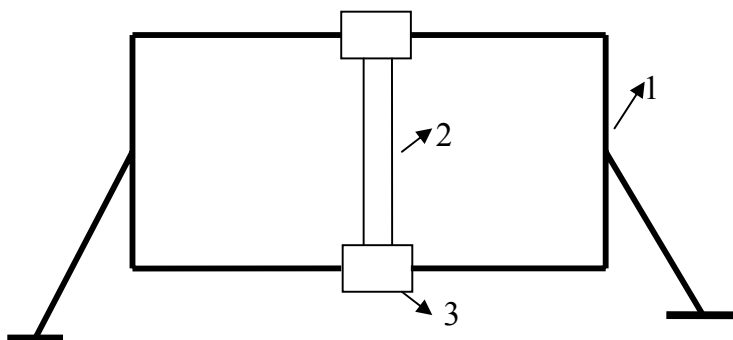
Ngoài ra người ta còn thủy phân hay oxy hóa hơi SiCl₄ theo phản ứng sau:



b/ Cách chế tạo thủy tinh thạch anh không trong suốt

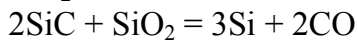
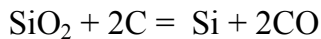
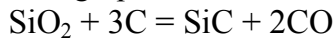
-Nguyên liệu : Cát thạch anh tinh khiết 9 SiO₂ > 99,5% , Al₂O₃ < 0,2%, Fe₂O₃ < 0,2%)

-Cách nấu:



Cho cát thạch anh vào vỏ sắt (1). Giữa lò có thanh grafit (2) và 2 đầu thanh ấy là 2 cực grafit (3). Nối điện vào lò, nhiệt độ thanh than lên đến 1800⁰C. Do tiết diện của 2 cực lớn hơn thanh grafit nên nó không nóng lên nhiều lắm. Lớp cát thạch anh nằm cạnh thanh than sẽ chảy dần do tác dụng đốt nóng của dòng điện. Sau khi nấu xong, mở nắp dưới của lò tháo cát chưa chảy ra đồng thời rút thanh than ra khỏi lò và cho thủy tinh chảy ra tạo hình. Quá trình tạo hình chỉ trong 30 giây sau khi mở lò

Trong quá trình nấu sẽ có những phản ứng phụ :



Do tiếp xúc với cacbon, thủy tinh vùng sát với than có màu hung còn CO làm cho giữa than và thủy tinh thạch anh có một lớp trung gian nên về sau rút than ra ngoài dễ dàng.

Trong trường hợp cần chế tạo những khối thạch anh lớn ta dùng nhiều thanh than đặt song song nhau.

Phương pháp này có ưu điểm là không cần nồi nấu đặc biệt và không cần cách nhiệt đặc biệt vì lớp cát thạch anh chưa chảy bao quanh khối thạch anh nóng chảy làm nhiệm vụ ấy.

8.5.3 Phạm vi sử dụng

Thủy tinh thạch anh được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau:

-Làm đèn chiếu tia tử ngoại, làm các thiết bị dụng cụ trong phòng thí nghiệm, cửa quan sát ở các thiết bị làm việc trong điều kiện áp suất lớn, nhiệt độ cao, độ chân không cao.

-Dùng chế tạo tháp cô đặc trong sản xuất axit, dụng cụ điều chế các kim loại hiếm.

-Dùng làm ống bảo vệ pin nhiệt điện

-Nhiều ứng dụng khác.

8.6 Thủy tinh có hàm lượng SiO₂ cao (Vycor)

Thủy tinh có hàm lượng SiO₂ cao là loại thủy tinh chứa từ 95% SiO₂ trở lên. Thủy tinh này có một số đặc tính của thủy tinh thạch anh : Hệ số giãn nở nhiệt bé, nhiệt độ mềm cao, bền hóa ... Kỹ thuật sản xuất thủy tinh này có phần phức tạp hơn so với các loại thủy tinh thông thường nhưng so với qui trình sản xuất thủy tinh thạch anh thì đơn giản hơn nên giá thành rẻ hơn. Do đó về một số tính năng thì thua thủy tinh thạch anh nhưng người ta vẫn dùng nó thay thủy tinh thạch anh.

Việc sản xuất thủy tinh cao SiO₂ dựa vào đặc tính của thủy tinh chứa bor là với tỉ lệ thành phần thích hợp sau khi xử lý nhiệt ở một nhiệt độ nhất định sẽ phân làm 2 pha có thành phần hoàn toàn khác nhau: Một pha chủ yếu là SiO₂ không hòa tan trong axit, pha kia chủ yếu là B₂O₃ có thể tan trong axit. Cho thủy tinh đã phân thành 2 pha ấy vào axit để pha chứa B₂O₃ hòa tan đi và sau khi xử lý như thế thủy tinh ban đầu sẽ biến thành thủy tinh có hàm lượng SiO₂ cao với nhiều lỗ trống. Cuối cùng đem đốt nóng, thủy tinh có nhiều lỗ ấy sẽ thiêu kết lại thành thủy tinh trong suốt chứa 95-98%SiO₂.

8.6.1 Cách sản xuất

Gồm các bước: Phối liệu, nấu, thành hình, xử lý nhiệt, xử lý axit, thiêu kết.

-Phối liệu: Thường dùng thủy tinh thuộc hệ SiO₂ – B₂O₃ – R₂O, đôi khi có thêm Al₂O₃.

Ví dụ: Thành phần % các ôxyt của 2 loại thủy tinh như sau:

Loại	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
1	64-69	22-26	9,1-9,6	
2	62-66	24,5-27,5	8,0-8,6	1-2

Hàm lượng SiO₂ không được quá thấp để sau khi xử lý axit lỗ trong thủy tinh không quá lớn. Hàm lượng B₂O₃ quá cao khi xử lý nhiệt khó phân pha.

-Nấu và thành hình: Nhiệt độ nấu thường vào khoảng 1350-1400⁰C. Không nên quá cao để tránh xâm thực nồi nấu. Thời gian nấu 1 giờ sau đó làm lạnh đến 1100-1220⁰C và thành hình. Vì sau khi xử lý axit và thiêu kết sản phẩm có lại 20-30% nên sản phẩm khi thành hình phải lớn hơn sản phẩm yêu cầu.

-Xử lý nhiệt: Cho sản phẩm đã thành hình vào lò hấp đốt nóng đến nhiệt độ nhất định và giữ ở nhiệt độ ấy một thời gian để có sự phân chia pha. Nhiệt độ và thời gian xử lý nhiệt tùy thuộc vào:

Thành phần thủy tinh chứa bor đã nấu, chiều dày của sản phẩm, tốc độ làm lạnh nhanh hay chậm khi thành hình. Nếu nhiệt độ xử lý quá thấp, thời gian xử lý quá ngắn, độ nhớt của thủy tinh lớn việc hình thành các đơn vị cấu trúc BO_4 sẽ khó khăn. Nếu nhiệt độ xử lý nhiệt quá cao, thời gian xử lý quá dài, độ nhớt của thủy tinh thấp B_2O_3 sẽ hình thành những hạt phân bố trong pha nhiều SiO_2 và sẽ khó khăn trong xử lý bằng axit sau này.

Sau khi xử lý nhiệt do hiện tượng phân chia pha thủy tinh sẽ có màu đục sữa.

-Xử lý bằng axit: Dùng dung dịch HCl 3N hoặc H_2SO_4 ở 98°C để xử lý. Nồng độ axit không được quá cao hoặc quá thấp. Thời gian xử lý tùy thuộc vào chiều dày sản phẩm. Sau khi xử lý bằng axit xong phải rửa sạch và cho vào tủ sấy.

-Thiêu kết: Sau khi sấy cho thủy tinh vào lò nung, nâng nhiệt độ dần dần đến $950-1100^\circ\text{C}$ và giữ ở đó vài phút rồi làm lạnh nhanh.

8.6.2 Tính chất của thủy tinh cao SiO_2

Do hàm lượng SiO_2 cao nên thủy tinh giàu SiO_2 hơn hẳn các loại thủy tinh khác và gần với thủy tinh thạch anh hơn. Có thể so sánh như sau:

Các tính năng	Thủy tinh thạch anh	Vycor
Nhiệt độ mềm [$^\circ\text{C}$]	1650	1500
Chịu nóng lạnh đột ngột	950	900
Hệ số giãn nở nhiệt	$5.8 \cdot 10^{-7}$	$7.5 \cdot 10^{-7}$
Tỷ trọng [g/cm^3]	2,21	2,18
Hằng số điện môi	3,80	3,80

(Do tạp chất sắt bị cuốn đi trong xử lý bằng axit nên Vycor cũng cho qua tốt tia tử ngoại)

Chương 9 LÒ NẤU THỦY TINH

9.1 Kiểu lò:

Lò nồi: Dùng nấu thủy tinh quang học, phalê, mỹ nghệ và một số thủy tinh cao cấp. Thủy tinh pha lê, màu mỹ nghệ nấu trong lò nhiều nồi; thủy tinh quang học và đặc biệt nấu trong lò 2 hay 1 nồi. Có thể sử dụng nấu nhiều loại thủy tinh có thành phần hoá khác nhau.

Lò bể: - Loại gián đoạn: tính toán như lò nồi, dùng để nấu thủy tinh yêu cầu nhiệt độ cao
-Loại liên tục phổ biến hơn cả

9.2 Hướng đi của ngọn lửa:

1/ Lò nồi: - Lửa dưới: Nhiệt cung cấp cho toàn bộ chiều cao lò nên nhiệt độ khối thủy tinh đồng đều nhưng thành nồi chịu tác dụng trực tiếp nhiệt độ cao nên bị bào mòn mạnh, tuổi thọ lò thấp.

-Lửa trên: Nồi chỉ nhận nhiệt bức xạ nên thành nồi không bị bào mòn, tuổi thọ lò tăng nhưng nhiệt độ khối thủy tinh theo chiều cao không đồng đều. Khắc phục điều này bằng cách giảm chiều cao nồi. Lửa trên ưu điểm hơn.

2/ Lò bể liên tục: Theo hướng đi của ngọn lửa có thể chia làm 3 loại: Lửa dọc, lửa ngang, lửa chữ U (U đứng, U nằm). Với những buồng trao đổi nhiệt gián đoạn thì dùng lửa ngang hay chữ U, ít dùng lửa dọc. Với lò dùng hồi nhiệt liên tục thì dùng lửa dọc hay chữ U đứng.

-Lửa đi ngang lò: Dễ điều chỉnh nhiệt độ theo các zon nấu. Nhiệt độ phân bố trong không gian lò tốt nhưng đường đi ngọn lửa ngắn nên khí cháy không hoàn toàn, lượng khí thải còn dư chất cháy. Loại này chỉ dùng khi năng suất lò rất lớn. Chiều ngang lò $\geq 4\text{m}$.

-Lò lửa dọc: Loại lò này phân bố nhiệt độ theo các zon khó khăn. Cuối ngọn lửa nhiệt độ quá thấp. Sử dụng ở lò bể 1 không gian (không chia bể nấu và bể sản xuất rõ ràng) và năng suất trung bình.

-Lò lửa chữ U: Gồm U đơn, U kép, U đứng và chữ V. Loại này nhiệt độ phân bố trong lò không đồng đều. Cuốn đi 1 phần nguyên liệu làm bẩn thủy tinh.

9.3 Cấu tạo:

1/ Lò nôi: Tối đa 10 nôi đặt trên nền lò thường nghiêng vào bên trong để khi nôi vỡ thủy tinh trào ra sẽ chảy vào máng tháo ở tâm đáy lò dễ dàng.

-**Tường lò:** Bằng sẵmôt dày 450-500mm. Có 2 lớp. Trong sẵmôt ngoài có lớp cách nhiệt sẵmôt nhẹ. Xung quanh lò được bảo vệ bằng những vành đai thép.

-**Vòm lò:** Dùng gạch nem dày 230-250mm, thường là gạch đinat.

-**Nôi:** Có hình dáng khác nhau, kiểu chậu, cổ vịt, lục bình.

Với loại chậu khả năng tận dụng nhiệt cao vì mặt thoáng thủy tinh tiếp xúc trực tiếp với ngọn lửa nên nấu được thủy tinh có nhiệt độ cao nhưng duy trì môi trường nấu khó. Nhiên liệu nhiều bụi thủy tinh dễ bị bắn

Với loại cổ vịt: Truyền nhiệt gián tiếp, hiệu suất sử dụng nhiệt thấp, chỉ nấu được những loại thủy tinh có nhiệt độ nóng chảy thấp. Nôi rất chóng bị hỏng

Vòi lò có hình: Hình chữ nhật, có cửa nạp trung bình để dễ dàng kiểm tra và thay thế. Thủy tinh cách ly với môi trường xung quanh.

-**Kích thước nôi:** Dung tích hữu ích (chứa thủy tinh lỏng) nhỏ hơn dung tích hình học, thường chiếm 60% dung tích hình học. Phải đảm bảo thủy tinh đủ 1 ca làm việc. Không dùng nôi có kích thước lớn vì khó lắp nôi, khó vận chuyển, khó thay nôi. Loại nôi chiều cao lớn thì tận dụng được nhiệt trong zona lò nhưng nếu ngọn lửa đi trên thì nhiệt độ thủy tinh trong nôi không đồng đều.

Nôi kiểu chậu: Thường dùng với nhiều kích thước khác nhau. Thủy tinh khó chảy và thủy tinh màu dùng nôi nhỏ và thấp. Tổng số và kích thước nôi được chọn dựa vào kích thước và năng suất lò. Phần lớn nôi chậu dạng cắt ngang hình tròn, có loại hình ô van. Đáy dày 8,5-13,5cm, miệng dày 5,2-7,4cm. Đường kính nôi 50-140cm, cao 50-80cm. Dung tích hữu ích phụ thuộc vào công nghệ và loại thủy tinh: Thủy tinh dân dụng 0,3-0,5. thủy tinh kỹ thuật 0,1-0,3.

-**Kích thước lò:** + Nền lò: Phải đủ diện tích đặt nôi và cung cấp nhiệt tốt. Ngoài ra còn phải kể đến khoảng cách giữa các nôi ~ 10-15cm. Nôi cách tường 5-10cm.

+ Tường lò: Hơi nghiêng vào bên trong, chiều cao tường lò ứng với chiều cao nôi. Trên nôi có cửa gia công cao 300-400cm.

+ Vòm lò: Chiều cao h=1/8 - 1/10 dây cung với lửa dưới và h=1/5 - 1/7 dây cung cho lửa trên.

2/ Lò bể: Phân ra bể nấu và bể sản xuất. Bể nấu gồm nấu, khử bọt, đồng nhất. Có dạng hình chữ nhật. Bể sản xuất gồm làm lạnh và sản xuất. Hình dạng phụ thuộc vào điều kiện thao tác tạo hình sản phẩm.

-**Vật liệu lát lò:** Dùng gạch chịu lửa có kích thước lớn, được mài nhẵn và lát sát lại, không dùng vữa (gọi là xây khô). Đáy lò dùng gạch có kích thước lớn 300x400x1000mm. Ngày nay hay dùng nhiều lớp VLCL. Tường lò dùng loại 300x400x500mm. Chiều dày tường 300mm. Vòm lò dùng Đinat. Cứ khoảng 3-6m chừa khe bù trừ giãn nở nhiệt. Chiều rộng khe = 1,4% chiều dài khoảng cách (3-6m).

Vòm rộng đến 4m dùng gạch dày 250mm

-----4 ----6m -----300mm

-----6----8m -----300-400mm

-----> 8m ----- >400mm

-**Chiều cao vòm:** Lửa ngang 1/8 - 1/9 dây cung. lửa dọc 1/7 - 1/8 dây cung.

-**Miệng lửa:** dùng gạch đinat, cao alumin, vlcl chất lượng cao. Bên ngoài có lớp cách nhiệt. Tổng số miệng lửa phụ thuộc vào độ phủ của ngọn lửa trên bề mặt thủy tinh. Tổng chiều rộng các miệng lửa (ở 1 bên lò) phải chiếm khoảng 45-55% chiều dài bể nấu. Chiều rộng một miệng lửa ~ 0,9 - 1,4 m.

3/ Phân chia bể và không gian lò:

-Phân chia bể: + Dùng thuyền ngăn kèm ống kim loại có nước làm lạnh.Thủy tinh được làm lạnh tốt, hệ số dòng lớn, thủy tinh đồng nhất nhưng VLCL bị ăn mòn tương đối mạnh. Thường dùng cho sản xuất kính tấm

+ dùng công: Hạn chế được hệ số dòng. Dùng khi sản suất bao bì.

Công thường có kích thước:	rộng	cao	dài [mm]
	400	300	1000
	500	300	1000
	600	300	1000

-Phân chia không gian lò: Có nhiều cách

+Không phân chia: Nhiệt truyền từ bể nấu sang bể sản xuất nên khó khống chế nhiệt độ và bụi phối liệu gây bẩn thủy tinh.

+Tường treo di động: Điều chỉnh nhiệt độ thuận lợi Loại này thường dùng cho loại lò lớn, phải dùng VLCL tốt và cơ cấu vận chuyển phải bền.

+ Phân chia hẳn giữa 2 bể: Dùng khi chế độ nhiệt và môi trường bên bể sản xuất yêu cầu nghiêm ngặt. Cách này hay dùng nhất và phải đốt phụ ở bể sản xuất.

9.4 Thiết bị tận dụng nhiệt khí thải

1/Buồng hồi nhiệt liên tục : Làm bằng gốm hoặc kim loại.

Nguyên tắc: Khí thải đi trong đường ống theo chiều thẳng đứng và truyền nhiệt cho không khí qua thành ống. Chế độ trao đổi nhiệt trong buồng tương đối ổn định và liên tục.

-Buồng hồi nhiệt liên tục phi kim loại: Dùng sămôt, SiC, cao alumin. Nhiệt độ cho phép ở tường gạch sămôt 1400⁰C, ở gạch cao alumin và SiC là 1500⁰C. Không khí được đốt nóng có thể đến 800 – 1000⁰C. Ở khu vực nhiệt độ không khí >900⁰C và khí thải 1300⁰C phải xây bằng cao alumin hoặc SiC. Buồng gốm được xây bằng gạch dị hình có tiết diện ngang là vuông, lục giác hay bát giác.

Nhược điểm: Không kín, không khí lọt sang phía khói lò với lượng ~ 20-40% lượng khí thải ban đầu.Vách ống dễ vỡ. Khắc phục: Giảm áp suất không khí.

-Buồng hồi nhiệt bằng kim loại: Thường dùng thép hoặc gang. Để tăng cao độ chịu đựng nhiệt của chúng người ta sử dụng những hợp kim đặc biệt như thép crôm, thép crôm-niken. Dùng gang nhiệt độ đốt nóng không khí thấp khoảng 400⁰C. Hợp kim đặc biệt cho nhiệt độ cao hơn. Có thể chịu được đến 600-800⁰C. Loại này kín nhưng nhiệt độ sưởi nóng thấp.

2/Buồng hồi nhiệt gián đoạn: Làm việc gián đoạn, tuần hoàn, chế độ nhiệt trong buồng không ổn định thay đổi theo thời gian và chu trình. Khác với buồng hồi nhiệt liên tục, ở đây trao đổi nhiệt bằng đệm. Khí thải cấp nhiệt cho đệm và đệm truyền cho không khí.Có hai kiểu. Ngang và đứng. Kiểu đứng phổ biến hơn.

9.5 Chuyển động của thủy tinh lỏng trong lò

Do nhiệt độ trong bể nấu không hoàn toàn như nhau, do nạp liệu, do mất mát, do lấy thủy tinh đi sản xuất nên trong lò có những dòng thủy tinh theo các hướng từ nhiệt độ cao đến nhiệt độ thấp, từ bể nấu sang bể sản xuất. Còn bên dưới thì ngược lại đặc biệt là dòng thủy tinh từ bể sản xuất sang bể nấu.

Tỉ lệ giữa lượng thủy tinh từ bể nấu sang bể sản xuất với lượng thủy tinh từ bể sản xuất sang bể nấu gọi là hệ số dòng (n). Hệ số dòng thay đổi tùy cơ cấu lò, cũng như tùy phương pháp sản xuất.Với lò không công và sản xuất kính tấm hệ số dòng 5 – 10 (1 – 4). Lò có công hệ số dòng 1 – 2.

Ảnh hưởng của hệ số dòng: Làm thủy tinh đồng nhất, ăn mòn VLCL, mang phần phối liệu chưa tan vào bể sản xuất. Để giảm hệ số dòng dùng các biện pháp như nâng đáy bể sản xuất lên hay dùng công.

(Do hiện tượng dòng chảy đối lưu, thủy tinh lỏng trong lò được khuấy trộn, đảo lên đảo xuống liên tục làm tăng nhanh quá trình khuếch tán trong thủy tinh. Vì thế nó có tác dụng đặc biệt lên quá trình tinh luyện trong lò. Tuy vậy, ta nhớ rằng thủy tinh có độ nhớt khá cao, dòng chảy đối lưu này mang tính chất chảy tầng, nghĩa là thủy tinh dịch chuyển với khối lượng lớn, do đó hiệu quả khuấy trộn để làm đồng nhất thành phần thủy tinh ở phạm vi thể tích nhỏ là không cao. Cường độ dòng chảy đối lưu lớn quá mức sẽ gây hại)

9.6 Sự chuyển động của không khí và khí trong lò

Lò bể: Áp lực trên bề mặt thủy tinh hơi dương ở bể nấu và hơi âm ở bể sản xuất.

Lò nồi: Bằng không.

Không khí, khí vào buồng hồi nhiệt vào lò nhờ: Áp suất hình học tạo ra bởi lò và quạt đẩy. Khí thải thoát ra khỏi lò nhờ sức hút ống khói hay quạt hút ở chân ống khói.

Tốc độ khí thải vào miệng lửa: Lửa ngang $v=4+1$ [m/s]; (1 là khoảng cách giữa 2 miệng lửa đối diện nhau). Lửa chữ U $v=7+1$ [m/s] (1 là khoảng cách từ miệng lửa đến cổng). Lò nồi không chế tốc độ ngọn lửa 12-15m/s.

Tốc độ của khí đi trên đệm: Lửa ngang 0,2-0,3m/s, lửa chữ U 0,3-0,5m/s.

9.7 Xác định kích thước lò

Phụ thuộc vào năng suất yêu cầu, năng suất riêng.

1/ **Bể nấu:** - Diện tích $F=\frac{G}{K}$ [m²] ; G là lượng thủy tinh tính bằng kg trong 24h

K là năng suất riêng [kg/m²] trong 24h

K thay đổi theo loại thủy tinh: Kính tấm K=700-1500

Chai lọ bao bì K=1200-2000

Bát đĩa mỹ nghệ K=800-1000

Bóng đèn K = 500-1200

-**Tỉ lệ kích thước:**Lửa ngang: rộng 4-10m. Chữ U rộng 2-6m, dài 8-10m. Chiều rộng của vòm không quá 10m, thường 8m. Rộng quá chịu lực yếu.Cần chiều rộng lớn phải dùng vòm phẳng treo.

-**Chiều sâu bể:** Tùy tính chất của thủy tinh của VLCL và cấu tạo lò. Bể cạn nấu thủy tinh tốt hơn nhưng VLCL ở đáy lò dễ bị ăn mòn. Thủy tinh màu phải cạn hơn thủy tinh không màu. Độ sâu mức thủy tinh lớn thì nhiệt độ giữa đáy và bề mặt chênh lệch lớn dẫn đến dòng thủy tinh mạnh làm ăn mòn tường lò, gây bắn thủy tinh,giảm tuổi thọ lò.

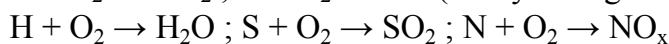
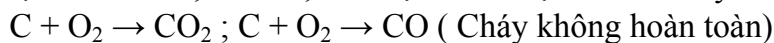
Kính tấm $h=1,2-1,6$ m. Bao bì không màu $h=0,7-1$ m. Thủy tinh màu $h=0.6-0,8$ m

2/ **Bể sản xuất:** Diện tích bể sản xuất phụ thuộc vào loại thủy tinh cũng như cơ cấu lò.

Chiều sâu bể sản xuất thường bằng chiều sâu bể nấu hoặc nhỏ hơn 200-300mm.

Một số điểm cần lưu ý khác

Nhiệt độ và hệ cấp nhiệt cho lò: Một nhiên liệu dù ở dạng rắn, lỏng hay khí đều bao gồm các nguyên tố sau: C, H, O, N, S. Các nguyên tố này kết hợp thành những dạng hydrocarbon khác nhau, thành phần hóa của một dạng biệt nào đó bao gồm các hydrocarbon đặc trưng của loại đó, ngoài ra trong nhiên liệu còn có tro, hơi ẩm, chất cặn. Khi trộn lẫn với ôxy trong không khí phản ứng cháy xảy ra:



Để thực hiện phản ứng cháy, nhiên liệu rắn và lỏng phải được biến thành hơi,(xảy ra hiện tượng bốc hơi bề mặt), hơi nhiên liệu kết hợp với ôxy cháy và tỏa nhiệt.Do vậy, khi đốt bằng dầu, dầu phải được tán nhuyễn ra thành bụi sương, dầu hòa vào dòng gió để phản ứng cháy xảy ra nhanh hơn, vì khi đó bề mặt dầu gió lớn, quá trình bốc hơi dầu tăng nhanh.

Khi dòng dầu phun ra bị tán thành vô số hạt cực nhỏ thì quá trình bốc hơi dầu sẽ xảy ra ngay lập tức ở bề mặt hạt dầu. Hơi dầu này tiếp xúc với oxy ở môi trường xung quanh, với nhiệt độ cao sẽ bị cháy. Sản phẩm cháy bao quanh hạt dầu bị cuốn bởi luồng hỗn hợp khí rời xa hạt dầu và để lộ bề mặt mới của hạt dầu với môi trường không khí, quá trình bốc hơi-cháy và khuếch tán sản phẩm cháy lại tiếp tục cho đến khi hạt dầu càng nhỏ và biến mất. Kích thước hạt dầu tán ra tại mỏ phun càng lớn, vận tốc di chuyển dọc theo chiều dài đường đi của nó càng lớn, thì quãng đường đi càng dài cho đến khi biến mất, dẫn đến ngọn lửa càng dài. Nếu hạt dầu tại mỏ tán càng nhỏ, vận tốc chuyển động nhỏ, ngọn lửa ngắn vì cường độ bốc hơi dầu tốt và phản ứng cháy hoàn toàn của giọt dầu xảy ra nhanh

Yếu tố thứ 2 ảnh hưởng đến quá trình cháy của dầu là sự trộn lẫn hỗn hợp gió bụi dầu. Nếu sự trộn lẫn hỗn hợp này kém thì phản ứng cháy hoàn toàn giọt dầu xảy ra chậm, có thể dẫn đến sự dư thừa giả tạo lượng gió đốt, mà dầu thì không cháy được hoàn toàn trước khi ra khỏi lò. Điều này dẫn đến hao phí nhiên liệu mà nhiệt độ lò không cao. Vì không sử dụng hết nhiệt cháy của lượng dầu phun vào lò mà lượng gió không thực hiện phản ứng cháy sẽ thu nhiệt của bản thân lò để nóng lên. Nếu dầu và gió trộn lẫn với nhau lí tưởng thì thời gian khuếch tán vào nhau của chúng xảy ra trong thời gian ngắn, giọt dầu sẽ cháy nhanh hơn và hoàn toàn và do đó ngọn lửa cũng cháy sáng- ngắn.

Yếu tố thứ 3 ảnh hưởng đến quá trình cháy là nhiệt độ. Khi nhiệt độ của môi trường chung quanh ngọn lửa càng cao thì tốc độ bốc hơi bề mặt dầu càng lớn, năng lượng kích thích phản ứng cháy càng cao, do đó phản ứng cháy và cháy hoàn toàn giọt dầu xảy ra nhanh hơn. Mặc khác, khi dầu bốc hơi nó phải thu nhiệt của môi trường làm môi trường nguội đi (vì quá trình bốc hơi là quá trình thu nhiệt), khi phản ứng cháy xảy ra thì quá trình cháy lúc ấy mới tỏa nhiệt. Chính vì thế, để tăng cường tốc độ phản ứng cháy, dầu và gió phải được đốt nóng trước. Như vậy có 3 yếu tố ảnh hưởng đến quá trình cháy của nhiên liệu trong lò: Điều kiện tán dầu(cỡ kích thước bụi sương dầu); điều kiện hòa khí(sự trộn lẫn gió và bụi dầu); điều kiện nhiệt độ của môi trường và của riêng dầu + gió

***Kết cấu của đèn đốt và các thông số vận hành gió dầu trên đèn quyết định kích thước hạt dầu và mức độ trộn lẫn gió + dầu. Phải kể thêm độ nhớt của dầu. Dầu càng loãng càng dễ tán nhuyễn, do đó khi đốt dầu FO thường phải nâng nhiệt độ của dầu lên gần nhiệt độ sôi của nó (~100°C). Nhưng nếu nhiệt độ dầu quá cao, dầu bị sôi sẽ có hơi trong đường ống áp lực cao. Dòng dầu phun ra có lẫn hơi làm cho sự cấp dầu không liên tục, tia dầu phun không liên tục, ngọn lửa cháy bị ngắt quãng liên tục gây ra sự mất ổn định. Khi nhiệt độ của dầu cấp bị dao động thì khối lượng riêng và độ nhớt của dầu bị dao động, do đó lưu lượng tính bằng kg dầu qua béc đốt, cũng như kích thước hạt dầu thay đổi. Điều đó dẫn tới cường độ và dạng ngọn lửa bị dao động.

Biện pháp tốt nhất là giữ nhiệt độ dầu cấp cho đèn không đổi. Trên thực tế người ta áp dụng 2 phương pháp hâm dầu liên tục và gián đoạn. Biện pháp liên tục thường được áp dụng theo kiểu đi ống dầu chạy qua một khu vực nhiệt độ khá cao để hâm dầu liên tục như nóc lò nấu, buồng hồi nhiệt, hay cạp theo vách lò... Biện pháp này giữ được ổn định nhiệt độ dầu rất tốt nhưng ống dầu rất nóng, dễ gây đóng than nghẹt dầu, nhất là khi dầu bị ứ lại, không lưu chuyển trong đường ống, dẫn tới rò rỉ dầu tại các vị trí nối của đường ống. Biện pháp gián đoạn tự động, hâm dầu có không chế tự động, thường dùng bình hâm dầu hoạt động theo chu kì để giữ dầu ở nhiệt độ nào đó. Tùy theo kích thước bình hâm dầu và chu kì hoạt động điện trở ngắn hay dài mà độ dao động nhiệt độ của dầu cấp cho béc càng lớn. Thể tích bình càng nhỏ, chu kì đóng ngắt điện trở càng ngắn thì độ dao động nhiệt độ dầu cấp cho béc càng nhỏ

****Đặc tính bơm:** Tùy theo loại bơm mà lưu lượng dầu cấp bởi bơm có thể ổn định hoặc giao động ở một mức độ nào đó. Hoặc tùy theo độ nhớt của bộ phận tiết chế áp suất dầu mà áp lực dầu

dao động khác nhau đưa đến dao động lượng dầu cấp cho béc. Tuy vậy điều này không quan trọng bằng loại bơm sử dụng để bơm dầu vào lò

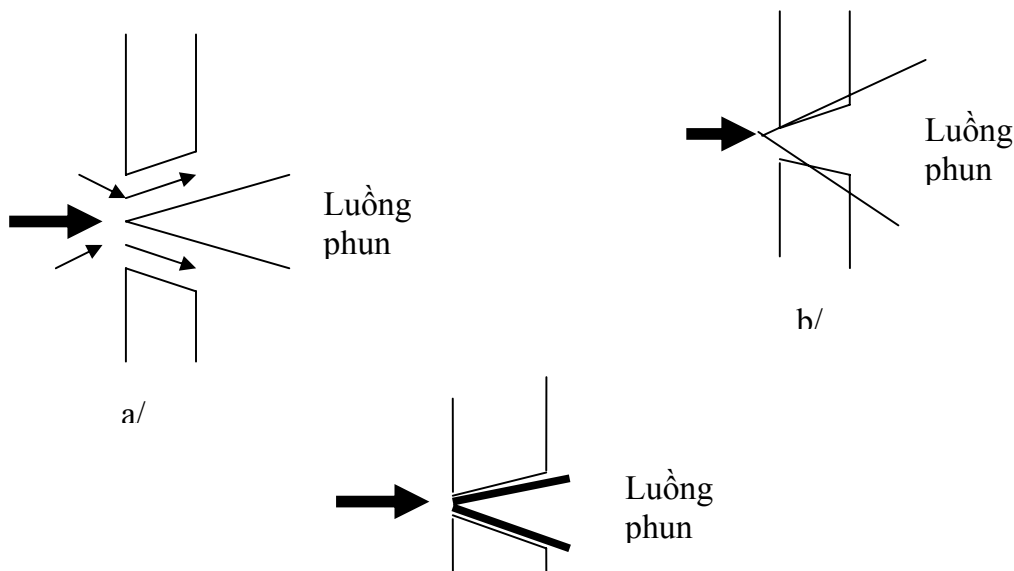
*****Hiện tượng phản ứng cháy bị đứt quãng, không liên tục.**

-Nhiệt độ dầu thấp, gió đốt lạnh thì hạt dầu không được tán nhuyễn, phản ứng cháy xảy ra rất chậm. Nhiệt độ bụng lửa (trong luồng hỗn hợp phun) không cao, phân bố không đều (độ phủ của lưỡi lửa trong không gian của luồng phun không cao) do đó ngọn lửa không ổn định

-Nhiệt độ môi trường thấp: Luồng hỗn hợp phun vào sẽ thu nhiệt của môi trường xung quanh để tăng nhiệt độ, tăng sự bốc hơi và kích thích phản ứng cháy. Mỗi loại dầu có một nhiệt độ bốc cháy khác nhau. Dầu FO đòi hỏi nhiệt độ môi trường khá cao $\geq 700-800^{\circ}C$ trong điều kiện cỡ hạt bụi dầu tán bởi các béc đèn gió quạt cao áp thì cường độ bốc hơi mới đủ lớn , năng lượng kích thích phản ứng cháy mới được cung cấp nhanh chóng để có thể cháy và duy trì ngọn lửa cháy ổn định liên tục. Trường hợp dầu được tán bởi gió ép áp lực cao thì không cần nhiệt độ môi trường cao.

*****Kích thước độ cone và loại vật liệu gạch đèn**

Mỗi kết cấu béc đốt sẽ cho một đặc tính, dạng luồng phun riêng biệt (không nói đến trường hợp thay đổi dạng lửa luồng phun bằng cách chỉnh vận hành đèn). Vật liệu làm gạch đèn và độ cone, kích thước của gạch lỗ béc đốt có ảnh hưởng đến quá trình cháy của ngọn lửa. Để dễ hiểu ta quan sát các hình vẽ dưới đây:



Hình a/ trường hợp gạch đèn có kích thước đường ống của lỗ quá rộng so với lỗ của luồng phun hoặc độ mở của côn gạch > hơn độ mở của luồng phun. Trường hợp này sẽ xuất hiện một luồng gió lạnh từ môi trường ngoài lò hút vào bên trong cặp sát mặt côn của lỗ gạch đèn với rìa luồng phun làm cho: Mặt gạch bị nguội làm giảm khả năng cấp nhiệt của gạch cho hỗn hợp luồng phun ở giai đoạn đầu. Khả năng được sấy nóng của luồng phun bị giảm dẫn đến phản ứng cháy chậm lại. Trường hợp b/ cũng xấu. Mặt gạch bị đóng than, bị phá và lửa cháy không tốt. Trường hợp c/ tốt.

Vật liệu làm gạch béc đốt: Vật liệu làm gạch béc đốt có ảnh hưởng đến độ ổn định của quá trình cháy trong ngọn lửa do yếu tố nhiệt độ của gạch tạo ra và độ nhẵn của mạch lỗ gạch. Khi gạch có hệ số dẫn nhiệt càng lớn, bề mặt gạch nhẵn bóng láng thì càng giúp ổn định quá trình cháy của ngọn lửa do nhiệt độ gạch cao(nhận nhiệt từ lò mạnh) sẽ sấy nóng luồng hỗn hợp phun vào nhanh. Mặt khác, mặt gạch nhẵn láng sẽ giúp hạt dầu nếu có bắn lên đó sẽ dàn mỏng nhanh hơn để bốc hơi nhanh. Ngược lại, gạch có hệ số dẫn nhiệt kém sẽ hấp thu nhiệt lò thấp, nhiệt độ gạch không cao, tác dụng sấy luồng hỗn hợp phun yếu hơn. Mặt gạch xù xì nhám (nhất là gạch ép) sẽ làm giọt dầu nếu

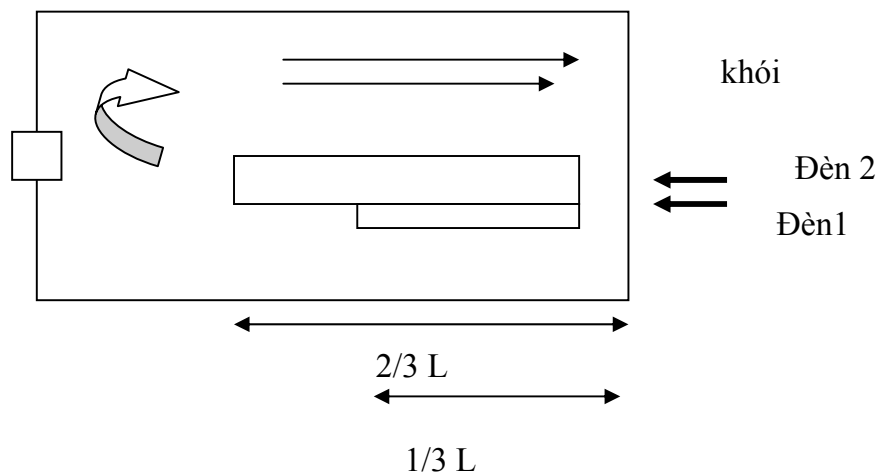
có bắn lên sẽ bám vào các vết rỗ, bị thấm vào mặt gạch làm chậm việc bốc hơi hoàn toàn giọt dầu. Do đó dễ phá hỏng gạch béc đèn. Như vậy chọn gạch đúc từ thể nóng chảy tốt hơn gạch ép nung.

Tăng cường độ ổn định của ngọn lửa bằng nhiệt độ gió dầu: Gió đốt được sấy, dầu được hâm nóng lên gần điểm sôi sẽ làm phản ứng cháy xảy ra nhanh hơn, ngọn lửa ổn định hơn. Đối với gió đốt, ở nhiệt độ sấy nóng 150-200°C chỉ là biện pháp kỹ thuật để ổn định quá trình cháy, giúp phản ứng cháy xảy ra hoàn toàn hơn, từ đó tiết kiệm được dầu. Còn gió nóng sấy qua buồng hồi nhiệt mới là biện pháp kinh tế tiết kiệm dầu vì nhiệt độ sấy trước của nó rất cao (900-1000°C) và cũng là biện pháp kỹ thuật để nâng cao được nhiệt độ lò.

*****Một số yêu cầu về lửa trong lò nấu**

Để đạt phân bố nhiệt độ hợp lý đều khắp lò và đặt vùng bức xạ cao nhất của ngọn lửa nằm ngay trên vùng phối liệu chưa tan, lửa bên trong lò phải đạt một số điều kiện:

- Độ phủ của lửa trên bề mặt thủy tinh trong lò nấu phải khá lớn, vì vậy trong lò lửa chữ U, đốt sau đuôi mà có bề rộng bề nấu lớn người ta nên đốt hơn 1 đèn (2 đèn đốt cho 1 miệng lửa). Lửa sẽ đều ở khắp 1/2 lò phía bên đang đốt. Chiều dài ngọn lửa gần 2/3 chiều dài lò nấu. Hai cây đèn với một miệng lửa đốt với dạng lửa hơi khác nhau; các đèn sát vách dọc lò nấu đốt với ngọn lửa ngắn hơn và yếu hơn đèn bên trong nhằm tránh phá vách dọc và không để cho nhiệt độ phân gần vùng vách dọc lò nấu lên quá cao.



Hướng lửa: Hướng lửa không được chĩa xéo lên nóc lò, không được chĩa ngang hoặc chúi sát mặt thủy tinh. Ngọn lửa 2 đèn giữa lò (số 2 và số 3) không quá mềm, yếu đến nỗi bị bề ngoặc vào miệng lửa phía hút khói lò. Lửa mang tính chất trung tính: Nghĩa là không có tính khử mạnh (dư dầu)và cũng không có tính ôxy hóa mạnh(dư gió). Khi đó phân bố nhiệt độ lò tốt mà hiệu suất sử dụng nhiệt tỏa ra của quá trình cháy dầu cũng cao. Trong trường hợp dư dầu ngọn lửa mềm, thân lửa vàng mờ, đuôi lửa có màu đỏ, ngả màu sậm đen vì nó có mỡ hóng, lò vàng đục. Trường hợp dư gió ngọn lửa sáng chói ở đầu ngọn, bụng và đuôi có màu sáng trắng, ngọn lửa mạnh, lưỡi lửa và lò trong suốt. Lửa trung tính có đầu lửa sáng trắng, đuôi lửa vàng không sậm đen.

Chú í: Chính độ mở ống khói để áp suất trong lò bằng áp suất môi trường ngoài. Nếu ống khói mở lớn, áp suất lò âm thì lượng nhiệt mất theo ống khói rất lớn. Vì tốc độ mất nhiệt quá lớn, nên lượng dầu gió tăng lên để giữ nhiệt độ qui định, nghĩa là đốt lửa mạnh. Đó chính là tổn hao không cần thiết.

Buồng hồi nhiệt và chu kỳ đổi lửa tối ưu

Xét loại buồng hồi nhiệt gián đoạn : Khi vận hành bao giờ cũng có một buồng có gió lạnh đi vào để được sấy nóng lên nhờ nhiệt tỏa ra của gạch đệm và một buồng có khói thải đi ra đốt nóng gạch đệm. Chu kỳ thay đổi nhiệt độ gạch đệm ngược nhau. **Buồng có gió lạnh đi vào thì:**

Nhiệt độ gạch giảm từ đầu chu kỳ đến cuối chu kỳ đổi lửa. Nhiệt độ gió giảm theo nhiệt độ gạch từ đầu chu kỳ đổi gió.

Buồng có khí thải đi qua thì: Nhiệt độ gạch tăng từ đầu chu kỳ đổi lửa đến cuối chu kỳ. Nhiệt độ khói thải tăng dần từ đầu chu kỳ đến cuối chu kỳ do tốc độ ngấm nhiệt vào gạch giảm dần.

Như vậy các thông số sau đây cần chú ý: Nhiệt độ trung bình của gió nóng cung cấp cho miệng lửa: Nhiệt độ trong bình càng cao thì hiệu suất thu hồi nhiệt càng cao. Sai biệt nhiệt độ của gió nóng $\Delta t = t_{\max} - t_{\min}$ càng cao thì nhiệt độ lò càng không ổn định. Nhất là khi nhiệt độ tối thiểu của gió ở cuối chu kỳ càng thấp thì nhiệt độ lò bị hạ xuống nhiều. Điều này xảy ra khi chu kỳ đổi lửa quá lâu cho bất kỳ loại gạch đệm nào. Nhiệt độ trung bình của khói thải tại chân ống khói: Nhiệt độ trung bình càng cao thì hiệu quả thu hồi nhiệt càng kém. Như vậy chu kỳ đổi lửa có ảnh hưởng tới: Độ ổn định nhiệt độ lò; khả năng duy trì lò ở nhiệt độ cao; tuổi thọ buồng hồi nhiệt; hiệu quả tiết kiệm dầu. Mỗi lò cụ thể phải tìm chu kỳ đổi lửa riêng bằng thực nghiệm. Thường từ 15 đến 30 phút. Khi chu kỳ đổi lửa ngắn thì thao tác đổi lửa phải nhanh để tránh ảnh hưởng đến biến động nhiệt độ lò do thao tác chậm nhiệt độ lò khó lên nổi. Thao tác đổi lửa phải hoàn tất trong vòng 20 giây đối với đổi lửa bằng tay và 10 – 15 giây đối với đổi lửa tự động. Chu kỳ đổi lửa quá ngắn (< 15 phút) có thể gây biến động nhiệt độ lò liên tục, không hoặc khó đưa nhiệt độ lò lên cao.

