

Strona, którą odwiedzasz została stworzona głównie z myślą o studentach **Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki**, ale może stać się również cenną pomocą naukową dla wszystkich zainteresowanych tematyką technologii szkła i zjawisk zachodzących w tym bardzo ciekawym materiale. Dokonano wszelkich starań by zawarte informacje były czytelne, a sposób ich przedstawienia przystępny dla każdego zainteresowanego. Źródłem inspiracji były wykłady i zajęcia laboratoryjne z przedmiotu Technologia Szkła i Powłok Amorficznych.

Opiekunami strony zostali prof. Jan Wasylak i dr inż. Manuela Reben, którym bardzo serdecznie dziękujemy za poświęcony czas i cenne uwagi.

#### Kilka informacji o stronie

W menu znajdują się III główne tematy, będące jednocześnie wprowadzeniem do danego działu. Każdy z nich jest podzielony na części opisujące konkretne zjawiska i sposób ich badania.

Istnieje również wersja do druku.

Mamy nadzieję, że strona spełni swoje założenia i okaże się pomocnym materiałem dydaktycznym dla odwiedzających.

Głosujcie 😊😊😊

RYS HISTORYCZNY .....	3
<i>I. WSTĘP O SZKLE</i> .....	4
<i>DEFINICJE SZKŁA</i> .....	6
<i>I.1. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE SZKIEŁ</i> .....	8
1. WSPÓŁCZNNIK ZAŁAMANIA ŚWIATŁA ORAZ WSPÓŁCZYNNIK DYSPERSJI SZKŁA .....	9
A) BEZWZGLĘDNY WSPÓŁCZYNNIK ZAŁAMANIA ŚWIATŁA .....	9
B) WZGLĘDNY WSPÓŁCZYNNIK ZAŁAMANIA ŚWIATŁA .....	11
C) OŚRODEK DYSPERSYJNY I NIEDYSPERSYJNY .....	12
D) DYSPERSJA OŚRODKA .....	13
E) ZASADA POMIARU .....	15
E) POMIAR KĄTA $\gamma$ ZA POMOCĄ KĄTA GRANICZNEGO .....	17
F) POMIAR KĄTA $\gamma$ ZA POMOCĄ ODCHYLENIA PROMIENIA PRZEZ V-PRYZMAT .....	21
2. PRZEPUSZCZALNOŚĆ PROMIENIOWANIA PRZEZ SZKŁO .....	22
3. ZJAWISKO BARWY W SZKŁACH .....	25
MODELE (PRZESTRZENIE) BARW .....	27
a) <b>Model CIE Yxy</b> .....	27
b) <b>Model CIE <math>L_a^*b^*</math></b> .....	29
CO WYWOŁUJE BARWĘ W SZKLE? .....	32
SZKŁO OPTYCZNE: .....	35
4. WPROWADZENIE DO ZAGADNIENIA ELASTOOPTYKI .....	36
SPOSÓB BADANIA WŁAŚCIWOŚCI .....	39
POLARYSKOPY .....	40
POŁOŻENIE ADDYTYWNE I SUBSTRAKTYWNE (DODAWANIE I ODEJMOWANIE BARW) .....	44
JAK WYZNACZYĆ KIERUNEK I RODZAJ NAPRĘŻEŃ W SZKLE? .....	44
OCENA WIELKOŚCI NAPRĘŻEŃ .....	45
IŁOŚCIOWY POMIAR WIELKOŚCI NAPRĘŻEŃ .....	46
<i>III. PROCES TECHNOLOGICZNY OTRZYMYWANIA SZKŁA</i> .....	49

### **Rys historyczny**

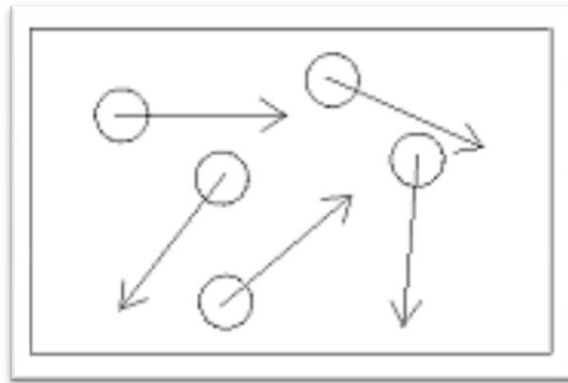
Umiejętność topienia masy szklanej i przetwarzania jej w wyroby liczy kilka tysięcy lat. Nie wiadomo dotychczas kto, gdzie i kiedy wytworzył po raz pierwszy szkło, jednak od ponad pięciu tysięcy lat budzi ono zachwyt, nie bez przyczyny *Rajmundus Lullus*, alchemik z XIII wieku, nazwał szkło „*pierwszym produktem filozofii chemii*”.

Zastosowanie szkła jest tak duże i różnorodne, można stwierdzić zatem, że w dzisiejszych czasach nie ma dziedziny życia, w której nie byłoby ono potrzebne. Najstarsze na świecie szkła, które dzięki odkryciom archeologów można oglądać w muzeach, są barwne, dlatego też można przyjąć, że pierwsze szkła, jakie udało się ludziom wytworzyć, były wyłącznie barwne. Od zarania szklarstwa, w Asyrii i Egipcie, wytwarzano wiele szkieł barwnych, szczególnie zielonych, niebieskich (turkusowych), czerwonych (miedziowych), brunatnych, białych (mlecznych) oraz czarnych, oczywiście o najróżniejszych odcieniach. Jako barwniki stosowano surowce zawierające **Fe, Mn, Cu, Sn, Co, Ni** itp. Począwszy od starożytności, gdzie miały miejsce pierwsze próby uzyskania szkieł barwnych, poprzez renesans – rozwój technik zdobniczych, wiek XVIII i XIX – badania naukowe w dziedzinie szkieł barwnych, kończąc na czasach współczesnych – zwycięstwem metod naukowych nad tradycyjnymi metodami wytwarzania szkieł barwnych, ukazało się wiele rozpraw na temat znakomitych osiągnięć w zakresie syntezy szkieł barwnych i optycznych.

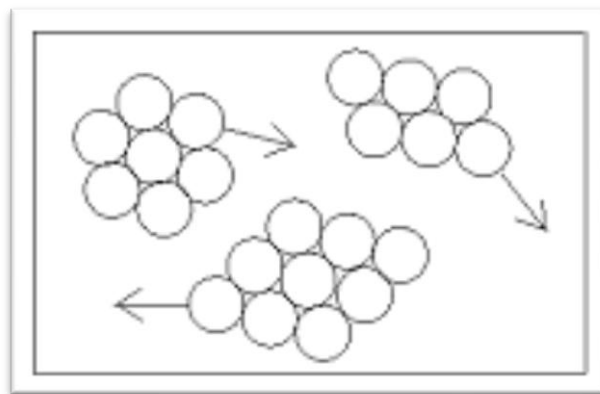
## **I. Wstęp o szkle**

Obecnie zakłada się, że materia może występować w trzech stanach skupienia gazowym, ciekłym i stałym. Każdy z tych stanów skupienia występuje w dwóch różnych formach. Stan gazowy obejmuje gazy zwykłe i gazy zjonizowane (plazma). Stan Ciekły to ciecz zwykła i ciekłe kryształy. Stan stały obejmuje dwie różne formy: stan krystaliczny i stan amorficzny. Stan szklisty jest amorficzny, należy pamiętać jednak, że o ile każde szkło jest materiałem amorficznym to nie każdy amorficzny materiał jest szkłem.

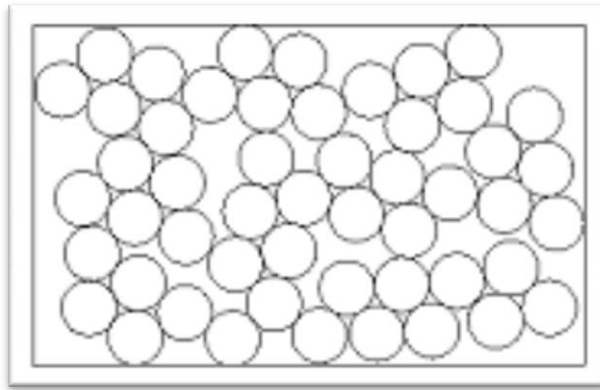
### **Gaz**



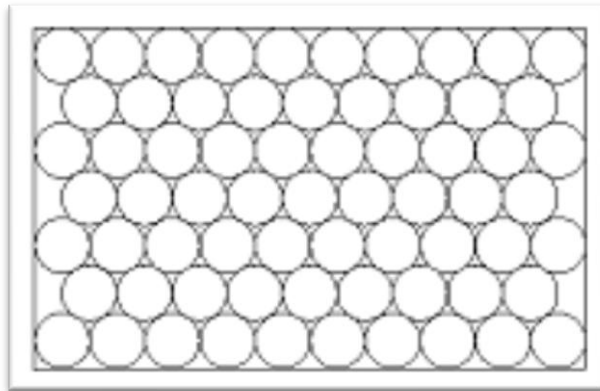
### **Ciecz, Ciecz przechłodzona**



## Szkło



## Kryształy



Źródło: J. Dereń, J. Haber, R. Pampuch, Chemia ciała stałe, PWN, Warszawa 1975

**Szkło** definiowane jest, jako ciało stałe amorficzne. Wykazuje przemianę zeszklenia (witryfikacji) w odpowiedniej **temperaturze  $T_g$**  - *temperatura transformacji*. Charakteryzuje się brakiem dalekiego uporządkowania elementów struktury (atomów, grupa atomów, molekuł, cząsteczek).

### **Definicje szkła**

#### **Definicja według U.S. National Research Council:**

**Każda substancja rentgenograficznie bezpostaciowa, wykazująca przemianę zeszklenia (witryfikacji) jest szkłem**

#### **Definicja fenomenologiczna**

**Szkło wykazuje izotropię wszystkich właściwości, a kryształ wystarczy, by wykazywał anizotropię jednej jedynej właściwości**

#### **Definicja morfologiczna**

**Szkło jest amorficzne czyli nie posiada wykształconej postaci przyjmuje zaś kształt naczynia w którym zastygło**

#### **Definicja strukturalna**

**Struktura szkła charakteryzuje się brakiem uporządkowania dalekiego zasięgu, nie wykazuje właściwości siatki dyfrakcyjnej dla promieniowania rentgenowskiego**

**Definicja genetyczna (Definicja Maxwella)**

Każdą substancję niezależnie od jej składu chemicznego, która w wyniku ochładzania przeszła w sposób ciągły od stanu ruchliwej cieczy do stanu stałego, przekraczając w pewnej temperaturze lepkość  $10^{13}$  dPsek, nazywamy szkłem

**Definicja Mackenziego**

Produkt niekrystaliczny

**Definicja termodynamiczna szkła**

Szkło jest stanem nietrwałym, w którym brak jest równowagi konfiguracyjnej (strukturalno- teksturalnej)

Atrakcyjność szkła, jako materiału codziennego użytku, stosowanego także w wielu dziedzinach nauki i techniki, wiąże się z jego właściami optycznymi.

## **I.I. Wybrane właściwości optyczne szkieł**

1. Załamanie światła, odbicie, rozproszenie
2. Przepuszczalność
3. Selektywne pochłanianie promieniowania świetlnego – zjawisko barwy
4. Dwójłomność

### **Zjawiska optyczne zachodzące w szkle**



Źródło : <http://www.interklasa.pl>



## 1. WSPÓŁCZNNIK ZAŁAMANIA ŚWIATŁA ORAZ WSPÓŁCZNNIK DYSPERSJI SZKŁA

### a) Bezwzględny współczynnik załamania światła

Bezwzględny współczynnik załamania światła  $n_b$  dla danego ośrodka to stosunek prędkości rozchodzenia się światła w próżni do prędkości rozchodzenia się światła w danym ośrodku:

$$n_b = V_{pr} / V_{ośr}, (V_{pr} = 300000\text{km/s}, n_b \text{ powietrza} = 1,0003)$$

Bezwzględny współczynnik załamania światła dla wszystkich ośrodków materialnych jest większy od jedności ze względu na to, że prędkość światła jest największa w próżni.

Zależy od:

- a) długości fali (im dłuższa jest długość fali tym bezwzględny współczynnik załamania jest większy)
- b) temperatury ośrodka ( dla diamentu na przykład bezwzględny współczynnik załamania światła rośnie wraz z temperaturą)
- c) ciśnienia

**Światło** - promieniowanie elektromagnetyczne (fale elektromagnetyczne) o długości fali zawartej w przedziale 380-780 nm (tzw. światło widzialne). Mianem świetlnych określa się również promieniowanie podczerwone i promieniowanie ultrafioletowe.

Światło widzialne wywołuje wrażenia barwne (barwa), a światło białe jest mieszaniną światła o różnej długości fal.

Światło w próżni rozchodzi się z jednakową prędkością

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$$
$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

gdzie:

c- prędkość światła w próżni

$\mu_0$ - przenikalność magnetyczna w próżni

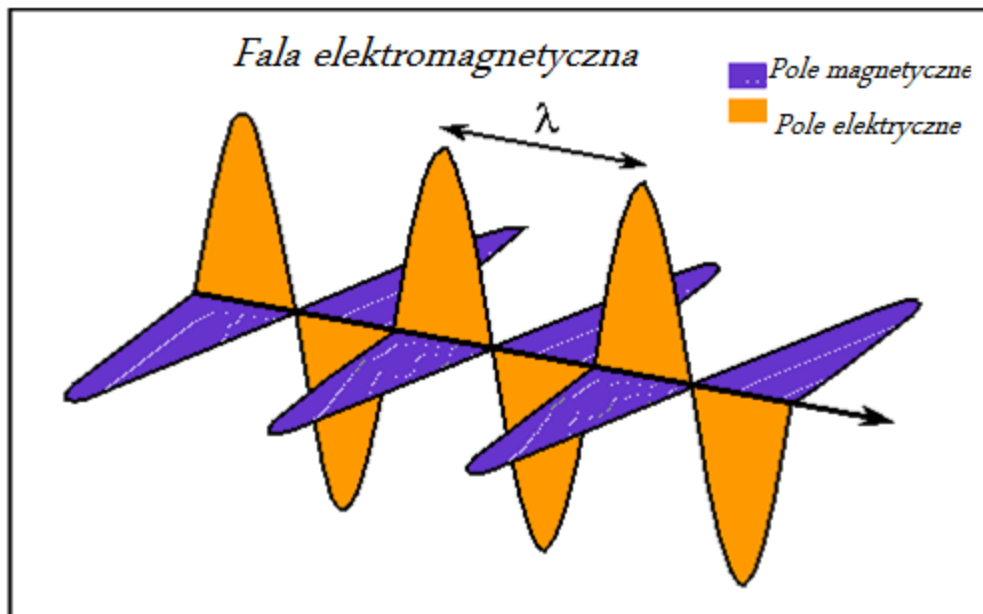
$\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna w próżni,

Zakres optyczny promieniowania elektromagnetycznego określany jest od 180 do 5000 nm.

Dzieli się na trzy części:

- ultrafioletową (180-380 nm)
- widzialną (380-780 nm)
- podczerwoną (780-5000 nm)

Przykład rozchodzącej się fali elektromagnetycznej przedstawiono na rysunku 1.



Rys.1 Propagacja fali elektromagnetycznej

Powyżej przedstawiono jeden z rodzajów propagacji fali elektromagnetycznej

### **b)względny współczynnik załamania światła**

Względny współczynnik załamania światła dla danych dwóch ośrodków wyrazić można stosunkiem ich współczynników bezwzględnych.

Jest to inaczej mówiąc, bezwzględny współczynnik załamania światła ośrodka, do

$$n_{2,1} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\frac{C}{V_2}}{\frac{C}{V_1}} = \frac{V_1}{V_2}$$

którego promień wchodzi, względem ośrodka, z którego wychodzi:

gdzie:  $n_1$  - bezwzględny współczynnik załamania światła ośrodka 1;

$n_2$  - bezwzględny współczynnik załamania światła ośrodka 2;

$V_1$  - prędkość rozchodzenia się światła w ośrodku 1;

$V_2$  - prędkość rozchodzenia się światła w ośrodku 2;

$C$  - prędkość rozchodzenia się światła w próżni.

W praktyce współczynnik załamania oznacza współczynnik załamania względny, a więc względem powietrza mierzony.

### c) Ośrodek dyspersyjny i niedyspersyjny

**Ośrodek nie jest dyspersyjny**, jeżeli prędkość światła w danym ośrodku nie zależy od długości fali (tzn. jest taka sama dla światła o różnych długościach fali,  $v(\lambda)=\text{const.}$  i  $n(\lambda)=\text{const.}$ ), np. próżnia, powietrze.

W przypadku **ośrodków dyspersyjnych** prędkość światła zależy od długości fali światła ( $v=v(\lambda)$ ,  $n=n(\lambda)$ ).

Różna prędkość światła, w różnych ośrodkach, jest konsekwencją znanego prawa załamania światła Snella na granicy dwóch ośrodków:

$$n = \frac{n_{ośś.}}{n_{odn.}} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Gdzie:

$n$  - współczynnik załamania ośrodka drugiego względem pierwszego,

$\alpha$ ,  $\beta$  są kątami padania i załamania na granicy ośrodków.

**Prawo Snella** jest podstawą wszystkich pomiarów refraktometrycznych, które są pomiarami względnymi, określają jeden współczynnik załamania względem innego współczynnika odniesienia. W pomiarach refraktometrycznych współczynnikiem odniesienia jest współczynnik załamania pryzmatu refraktometru.

### **d) Dyspersja ośrodka**

Mierząc współczynniki załamania dla różnych długości fal, można zmierzyć dyspersję ośrodka, tzn.  $n=n(\lambda)$

Szybkości zmian  $n$  wraz ze zmianą  $\lambda$  mogą być opisywane w różny sposób.

Dyspersja materiału :  $\Delta n/\Delta\lambda$

Dyspersja cząstkowa jest określana dla pewnego przedziału widma

$$\Delta n = n_{\lambda^2} - n_{\lambda^1}$$

Dyspersja średnia  $\Delta n_{FC}=n_F-n_C$  lub  $\Delta n_{F'C'}=n_{F'}-n_{C'}$

gdzie wskaźniki literowe oznaczają odpowiednie symbole linii widmowych. Współczynniki dyspersji (liczby Abbego) opisane są jako:

$$V_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} \quad \text{lub} \quad V_e = \frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_{C'}}$$

gdzie:

$n_e, n_{F'}, n_{C'}, n_d, n_F, n_C$  - współczynniki załamania światła dla określonych długości fal (tabela I).

Tabela 1.

Oznaczenie linii	Długość fali [nm]	Źródło –rodzaj lampy	Barwa linii
C	656.3	H <sub>2</sub>	Czerwona
C'	643.8	Cd	Czerwona
D	587.6	He	Żółta
E	546.1	Hg	Zielona
F	486.1	H <sub>2</sub>	Niebieska
F'	480.0	Cd	Niebieska

Dyspersję szkieł optycznych opisuje się zwykle jako:

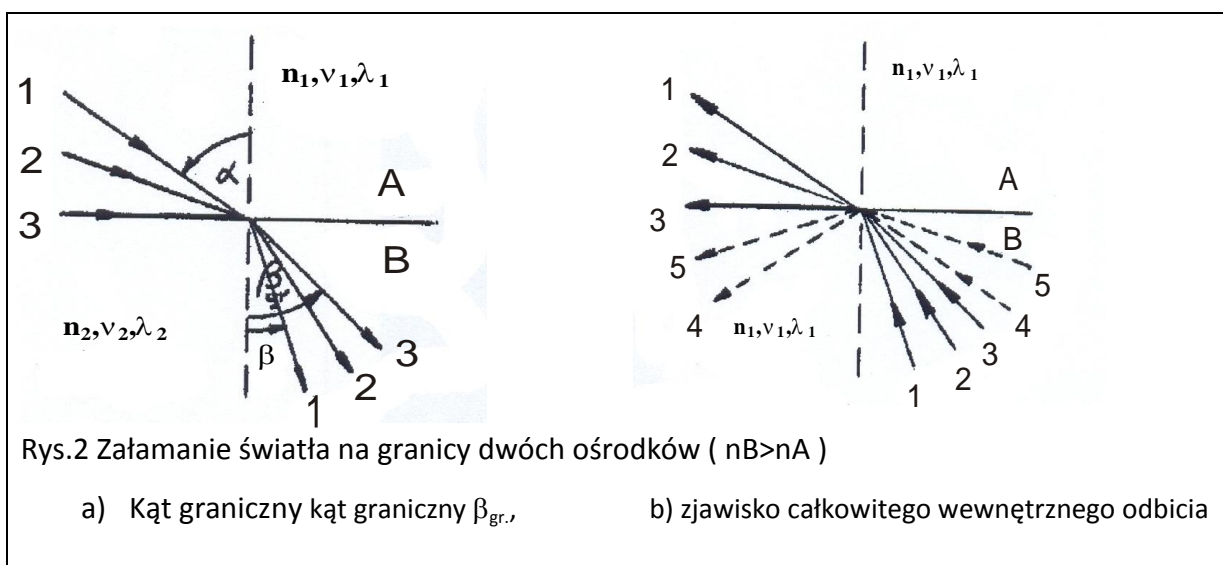
$$n_{\lambda}^2 = A_0 + A_1 \cdot \lambda^2 + A_2 \cdot \lambda^{-2} + A_3 \cdot \lambda^{-4} + A_4 \cdot \lambda^{-6} + A_5 \cdot \lambda^{-8}$$

Gdzie:

współczynniki A podawane są w katalogach szkieł.

### e) Zasada pomiaru

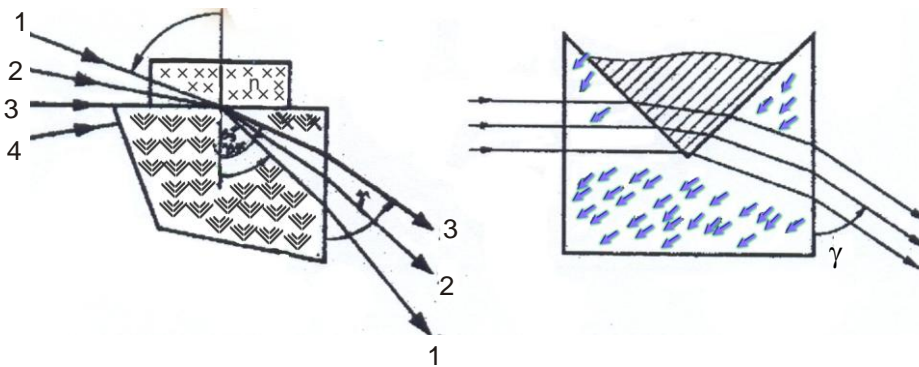
Zasada pomiaru współczynnika załamania światła bazuje na pojęciu kąta granicznego i zjawisku całkowitego wewnętrznego odbicia. Gdy założymy, że współczynnik załamania ośrodka A jest mniejszy od współczynnika załamania ośrodka B (rys. 2a) to schemat przedstawia się następująco:



Gdy zwiększymy kąt  $\alpha$ , wówczas kąt  $\beta$  także rośnie, lecz wolniej niż  $\alpha$ . Przy kącie  $\alpha=90^\circ$  ( $\sin \alpha=1$ ), kiedy promień wchodzący na granicę dwóch ośrodków ślizga się po granicy ośrodków, wyjściowy kąt  $\beta_{gr}$  osiąga graniczną wartość. Światło nie przechodzi (ciemny obszar) do ośrodka B z kątem większym od granicznego. Gdyby powstała teraz sytuacja, że światło przechodziłoby od ośrodka B do A (rys.2b), to promienie wchodzące z kątem mniejszym od granicznego  $\beta_{gr}$  będą wychodziły w ośrodku A z kątem  $\alpha$ .

Dla  $\beta_{gr}$ , kąt wyjściowy  $\alpha=90^\circ$  i promień wychodzący ślizga się po granicy ośrodków, wtedy  $n=l/\sin\beta_{gr}$ . Jeżeli natomiast promienie padają na granicę ośrodków pod kątem większym od granicznego to następuje całkowite wewnętrzne odbicie, i odbijają się od granicy ośrodków (rys.3 b).

Pomiary refraktometryczne wykorzystują pomiar kąta  $\gamma$ , który może być związany z kątem granicznym rys.3 a (granica jasnego-ciemnego pola). lub z kątem załamania światła przez V-pryzmat refraktometryczny i badany ośrodek (wąskiej wiązki światła) rys.3b.



a)

b)

Rys.3. Zasady pomiaru:

a - kąta granicznego b - kąta odchylenia



### **e) Pomiar kąta $\gamma$ za pomocą kąta granicznego**

Pryzmat **refraktometru** o dużym współczynniku załamania  $N$  (rys. 2a) ma dwie płaskie wypolerowane powierzchnie prostopadłe do siebie. Jest to powierzchnia górna, na którą kładzie się badaną próbkę i powierzchnia pryzmatu, z której wychodzą załamane promienie. Badana próbka powinna mieć także dwie płaskie, prostopadłe wypolerowane powierzchnie. Jest to powierzchnia, przez którą wchodzi do próbki promienie i druga powierzchnia pozostająca w kontakcie z powierzchnią pryzmatu refraktometru. Kontakt między powierzchniami odbywa się zwykle przez ciecz immersyjną o współczynniku załamania pośrednim między współczynnikiem mierzonym  $n$ , a współczynnikiem pryzmatu refraktometru  $N$ . Zawsze musi być  $n < N$ . Dla kąta granicznego, kiedy w lunecie refraktometru obserwuje się granicę pola jasnego i ciemnego, wtedy mamy:

$$\cos \gamma = \sqrt{N^2 - n^2}$$

Jeżeli dla każdej mierzonej długości fali światła, znamy współczynnik załamania pryzmatu refraktometru, to mierząc kąt  $\gamma$ , możemy wyznaczyć współczynnik załamania badanej próbki

$$n_\lambda = \sqrt{N_\lambda^2 - \cos^2 \gamma}$$

#### **Refraktometr Pulfricha PR2 firmy Carl Zeiss Jena**

Refraktometr Pulfricha PR2 firmy Carl Zeiss Jena, przedstawiony na rys. opisany poniżej i stosowany w ćwiczeniu pozwala na pomiar kąta z dokładnością większą niż 5'', co daje wartość współczynnika załamania z błędem względnym mniejszym od 0.000005. Umożliwia pomiar współczynnika załamania dla ciał stałych i cieczy przez pomiar kąta granicznego  $\gamma$  lub odchylenia  $\epsilon$ .

Na rysunku wprowadzono następujące oznaczenia:

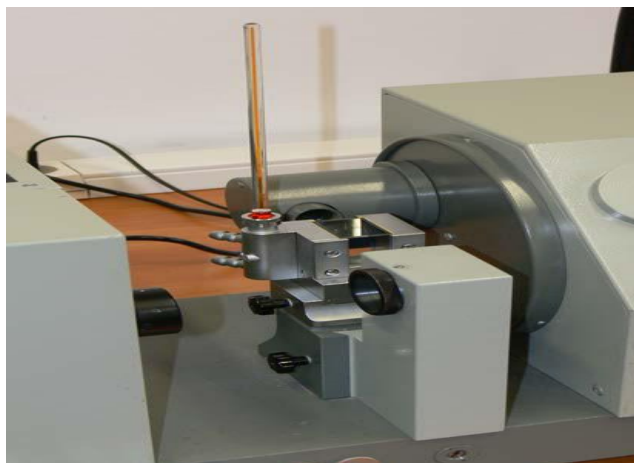
- 1- obudowa lamp spektralnych
- 2- podstawka z pryzmatem pomiarowym
- 3- okular

- 4- obudowa urządzenia pomiarowego
- 5- pokrętko autokolimatora
- 6- pokrętko dokładnej skali
- 7- przełącznik dwu dźwigniowy ; luneta - kąt graniczny,
- 8- Gałka napędowa lunety pomiarowej,
- 9- kolimator,
- 10- śruba regulacyjna pryzmatu,
- 11- śruba regulacyjna kolimatora
- 12- dodatkowe źródło światła, lampa sodowa,
- 13- włącznik lampy rtęciowej,
- 14- główny włącznik zasilania układu,
- 15- przełącznik lamp spektralnych,
- 16- przełącznik filtrów,
- 17- zasilacz lamp spektralnych,
- 18- luneta,
- 19- termometr.



Rys.4 Refraktometr PR2 firmy Carl Zeiss Jena

Źródło: S. Kuźminski, J.Dziedzic, J.Pietruszewski, Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki – teoria i praktyka, PWSZ, Jelenia Góra 2007



Rys.5 Przystawka pryzmatyczna, pryzmat i luneta pomiarowa

Źródło: S. Kuźminski, J.Dziedzic, J.Pietruszewski, Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki – teoria i praktyka, PWSZ, Jelenia Góra 2007

Refraktometr PR2 przedstawiony na rys.4 składa się z trzech głównych części:

1. Umieszczonych w obudowie wewnętrznych źródeł światła
2. Cokołu z pryzmatem i przystawką oświetleniową lub kolimatorem
3. Urządzenia pomiarowego

### **1) źródła światła**

Refraktometr zaopatrzony jest w trzy znajdujące się wewnątrz obudowy różne źródła światła, którymi są: lampa wodorowa, helowa i rtęciowa. Ponadto w zakresie widzialnym mamy do dyspozycji filtry optyczne oznaczone literami C, d, e, F, g i h, które umożliwiają wybór następujących długości fal:

1. Filtr C – czerwona linia wodoru -  $\lambda = 656,3 \text{ nm}$
2. Filtr d – żółta linia helu -  $\lambda = 587,6 \text{ nm}$ ,
3. Filtr e - zielona linia rtęci -  $\lambda = 546,1 \text{ nm}$ ,
4. Filtr F - niebieska linia wodoru -  $\lambda = 486,1 \text{ nm}$ ,
5. Filtr g - fioletowa linia rtęci -  $\lambda = 435,9 \text{ nm}$ ,
6. Filtr h - ciemno fioletowa linia rtęci -  $\lambda = 404,7 \text{ nm}$

## 2) Pryzmaty

Refraktometr zaopatrzony jest w trzy różne wymienne pryzmaty i nasadki pryzmatyczne. Pryzmaty umieszcza się w prowadnicach usytuowanych na cokole pryzmatycznym i dociska śrubą. Posiadają one różne kształty i przeznaczone są do pomiarów kąta granicznego różnych ciał. W zależności od rodzaju badanego materiału wyróżnia się następujące oznaczenia pryzmatów:

G – dla szkieł i innych ciał stałych,

Z - dla cieczy ( nawet dwóch cieczy metodą porównawczą ),

A - dla cieczy korodujących.

Pryzmat V – jest pryzmatem uniwersalnym i służy do pomiaru kąta odchylenia dla szkieł i innych ciał stałych, a także cieczy.



Rys.6 Pryzmaty stosowane w refraktrometrze PR-2 .

Źródło: S. Kuźminski, J.Dziedzic, J.Pietruszewski, Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki – teoria i praktyka, PWSZ, Jelenia Góra 2007

### 3) Urządzenie pomiarowe

Prawa strona urządzenia pomiarowego zawiera cztery pokręta oznaczone cyframi 5,6,7 i 8.

#### **f) Pomiar kąta $\gamma$ za pomocą odchylenia promienia przez V-pryzmat**

Pryzmat V refraktometru (rys. 2b) wykonany jest tak, że jego pionowe ściany tworzą płytkę płasko równoległą, a w górnej jego części wewnętrzne ścianki V tworzą kąt prosty. W ten kąt prosty można wstawiać badane próbki prostokątne, które są w kontakcie z powierzchniami pryzmatu przez ciecz immersyjną. lub wypełnić V-pryzmat badaną cieczą.

Równoległa wiązka promieni odchyła swój bieg i występuje wtedy następująca zależność

$$\cos \gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(1,5 \cdot N_{\lambda}^2 - n_{\lambda}^2)} - \sqrt{n_{\lambda}^2 - 0,5 \cdot N_{\lambda}^2}$$

Znając współczynniki załamania pryzmatu V i mierząc kąt  $\gamma$ , można wyznaczyć współczynnik załamania próbki

$$n_{\lambda} = \sqrt{N_{\lambda}^2 - \cos \gamma \cdot \sqrt{N_{\lambda}^2 - \cos^2 \gamma}}$$

## 2. Przepuszczalność promieniowania przez szkło

W wyniku oddziaływania elektromagnetycznego na szkło pojawiają się następujące zjawiska:

- ✓ Część strumienia świetlnego odbija się
- ✓ Część zostaje pochłonięta
- ✓ Część przechodzi przez szkło

Cechy szkła, które determinują te zmiany, określa się mianem współczynników

	→ Odbicia $R = \frac{I_p}{I_0}$
→ Pochłaniania $A = \frac{I_\alpha}{I_0}$	
	→ Przepuszczalności $T = \frac{I_\tau}{I_0}$

Współczynniki powyższe powinny spełniać następujący związek:

$$R+A+T=1$$

Każdy z tych współczynników zależy od długości fali (koloru); dla większości szkieł technicznych zawiera się w następujących granicach:

$$R \approx 8 - 9\% \quad A \approx 2,5 - 7\% \quad T \approx 84 - 90\%$$

### Współczynnik przepuszczalności promieniowania widzialnego

Współczynnik przepuszczalności promieniowania widzialnego i niewidzialnego przez szkło spełnia ogólne prawo Bugera – Lamberta – Beera:

$$T = e^{-kcd}$$

Gdzie:

d - grubość próbki

c – stężenie dodatków barwiących

k – współczynnik pochłaniania

Powyższy wzór opisuje przypadek przechodzenia promieni świetlnych przez szkło bez uwzględniania powierzchni rozdziału „szkło- powietrze”.

Przy uwzględnieniu strat wzór ma postać:

$$T=e^{-kcd}(1-R)^2$$

Gdzie:

R – współczynnik odbicia od jednej powierzchni szkła

Powyższy wzór opisuje przypadek przechodzenia promieni świetlnych przez szkło bez uwzględniania powierzchni rozdziału „szkło- powietrze”.

Przy uwzględnieniu strat wzór ma postać:

$$T=e^{-kcd}(1-R)^2$$

Gdzie:

R – współczynnik odbicia od jednej powierzchni szkła

Aby w pełni scharakteryzować, w jakim stopniu dane szkło pochłania promieniowanie świetlne, należy wprowadzić wielkość nazwaną *gęstością optyczną D*, którą można wyznaczyć za pomocą wzoru:

$$D = -\lg T = \lg \frac{1}{T} = 0,434 kcd$$

Współczynnik pochłaniania k – to wielkość odwrotna do odległości, na której strumień promieniowania monochromatycznego w postaci równoległej wiązki ulegnie w wyniku pochłaniania substancji 10-krotnemu osłabieniu. Wielkość współczynnika k odpowiada gęstości optycznej warstwy o jednostkowej grubości, przy stężeniu barwnika równym 1%.

Przepuszczalność i absorpcja (pochłanianie) promieniowania, a także gęstość optyczna zależą od długości fali (wartości widmowe) i wartości sumaryczne obejmujące cały zakres promieniowania np. części widzialnej.

Do pomiaru przepuszczalności promieniowania przez szkło stosuje lumenometri i spektrofotometri.

W przypadku, gdy powierzchnia szkła nie jest gładka lub szkło jest optycznie niejednorodne, następuje wówczas rozproszenie (dyfuzyjne) odbicie lub przepuszczenie światła. Z takimi zjawiskami związane są pojęcia matowości i blasku (z rozproszonym odbiciem) oraz zamącone szkła (z dyfuzyjnym przepuszczeniem światła).

### **W jaki sposób skład chemiczny wpływa na odbicie, pochłanianie i przepuszczanie światła?**

**Odbicie światła** zależy przede wszystkim od:

→ Współczynnika załamania światła

Pierwiastki, które podwyższają współczynnik załamania, zwiększają także współczynnik odbicia. Współczynnik odbicia światła można znacznie zmniejszyć poprzez zastosowanie powłok antyrefleksyjnych. Dodatek BaO i PbO poprawia połysk szkieł.

Przepuszczalność i pochłanianie światła w mniejszym stopniu zależy od składu podstawowego szkła. Duży wpływ na te wartości mają pierwiastki barwiące, których niewielka zawartość w istotny sposób wpływa na wartość współczynnika pochłaniania, przepuszczalności i gęstości optycznej.

Ultrafioletową część widma pochłaniają szkła zawierające duże ilości tlenków tytanu, ołowiu i bizmutu oraz zabarwione  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Ce}^{4+}$ . Pochłanianie fali z zakresu podczerwieni osiąga się przy zabarwieniu  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ .



### 3. ZJAWISKO BARWY W SZKŁACH

#### Rodzaje POSTRZEGANIA

Wyróżniamy trzy rodzaje POSTRZEGANIA:

- a) *Skotopowe* – opiera się na czynności samych pręcików; duża czułość na kontrast; brak widzenia barw; dostrzegane kontury obrazów
- b) *Mezotopowe* – w zakres tego widzenia wchodzi czynności zarówno czopków, jak i pręcików
- c) *Fotopowe* – praca samych czopków; słaba czułość na kontrast; widzenie barwne; jasny strumień widzenia – pręciki są nieaktywne

Bardzo duży zakres dynamiki widzenia możliwy jest dzięki ADAPTACJI WZROKU do różnych warunków oświetlenia.

#### Czym jest BARWA?

Niezwykle interesującym zjawiskiem obserwowanym w substancjach amorficznych jest zjawisko barwy.

**Barwa** to wrażenie psychiczne wywołane w mózgu człowieka, gdy oko odbiera promieniowanie z zakresu światła, a dokładnie fal świetlnych. Wrażenie barwy jest wynikiem impulsów w mózgu, które docierają do niego przez układ pręcików i czopków.

Trzy elementy niezbędne do zobaczenie barwy:

- a) *Światło* – skład widmowy promieniowania świetlnego oraz ilość energii świetlnej
- b) *Obiekt* - oddziaływanie z promieniowaniem
- c) *Obserwator* – cechy osobnicze, np. samopoczucie, nastrój, stan zdrowia; technicznie nieidentyfikowany

## „Wybrane właściwości optyczne szkieł – pomoc do ćwiczeń laboratoryjnych”

Według klasyfikacji barw podanej przez *Newtona* istnieje siedem podstawowych barw światła słonecznego.

Przez połączenie tych barw w różnych *stosunkach* ilościowych powstaje jednak znacznie większa ilość barw i ich odcieni.

Tabela 2. Klasyfikacja barw i odpowiadająca im długość fali oraz częstotliwość.

Kolor	Długość fali ( $10^{-9}\text{m}$ )	Częstotliwość Thz ( $10^{12}\text{Hz}$ )
Czerwony	~ 625-740	~480-405
pomarańczowy	~ 590-625	~510-480
Żółty	~565-590	~530-510
Zielony	~520-565	~580-530
Cyjan	~500-520	~600-580
Niebieski	~450-500	~670-600
Indygo	~430-450	~700-670
Fioletowy	~380-430	~790-700

### Z czego składa się BARWA?

Każda **BARWA** składa się z trzech podstawowych atrybutów:

1. Odcień
2. Nasycenie
3. Jasność

Oko ludzkie odróżnia ok. 130 barw, w tym ok. 13 000 odcieni w dużym zakresie natężeń.

### Mieszanie BARW

1. Mieszanie **ADDYTYWNE** barw:

**Układ: R + G + B** - trzy podstawowe barwy (czerwona, zielona, niebieska)

- powstaje: a) poprzez dodanie barwnych wiązek świetlnych do siebie  
b) przez dodanie płaszczyzn barwnych

2. Mieszanie **SUBSTRAKTYWNE** barw:

Układ: **C + M + Y + K**

- powstaje: a) przez zastosowanie filtrów  
b) przez mieszanie barwników

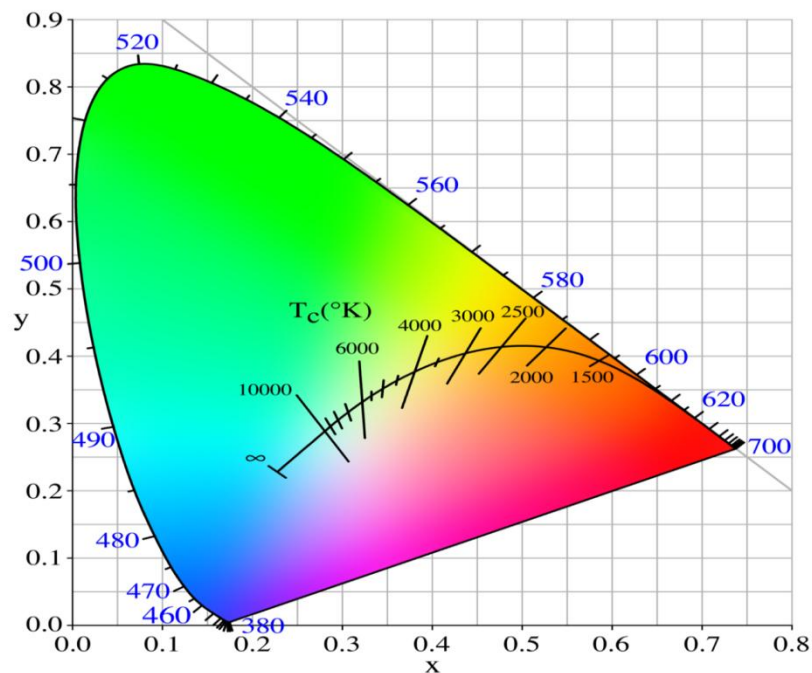
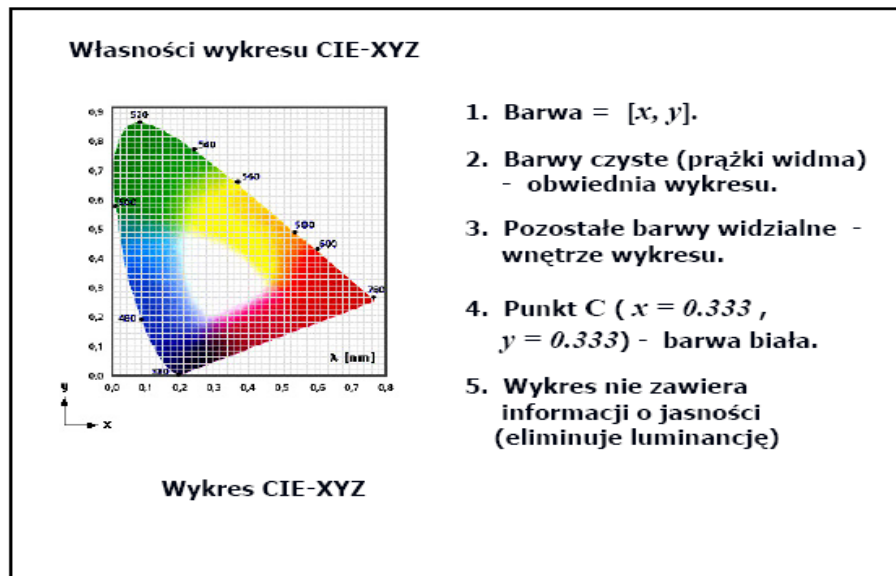
→ **Modele (przestrzenie) BARW**

a) **Model CIE Yxy**

- Opracowany przez *Międzynarodową Komisję Oświetleniową (Commission Intenatinele de l'Eclairage)* w 1931 roku
- Opisuje przestrzeń barw (zawartą w krzyżoliniowym stożku) odbieranych przez receptory oka ludzkiego
- Wykres zwany trójkątem chromatyczności zawiera w krawędzi krzywoliniowej wszystkie barwy proste – widma światła białego (barwy te są nasycone); wewnątrz trójkąta istnieją barwy nasycone, a środek jest bielą
- W wierzchołkach trójkąta umieszczone są trzy podstawowe barwy:  
**X – czerwona (700 nm)**  
**Y – zielona (546,1nm)**  
**Z – niebieska (435,8 nm)**
- Barwa opisywana jest przez tzw. współrzędne trójchromatyczne: X, Y, Z
- Dowolną barwę można przedstawić punktem wewnątrz trójkąta przez podanie sumy trzech barw, określających wartości x, y, z

$$x + y + z = 1$$

W trójkącie tym definiowane są dwa atrybuty barwy : *kolor i nasycenie*

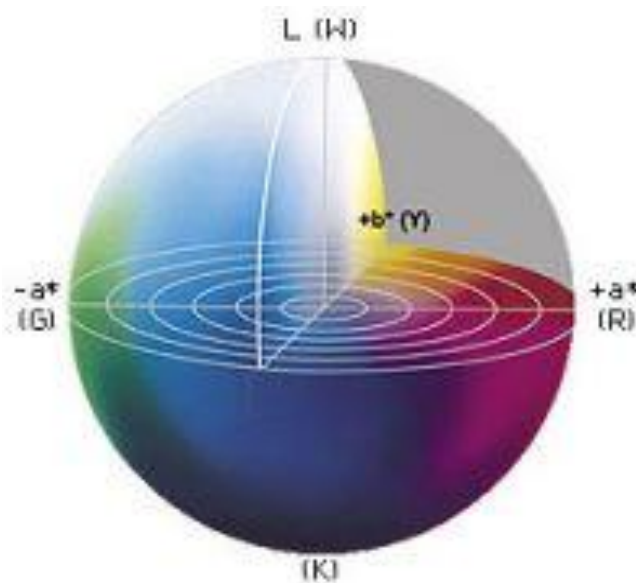


Rys 7. Wykres chromatyczności, tzw. trójkąt barw.

Źródło: <http://pl.wikipedia.org/wiki/CIEXYZ>

b) **Model CIE  $L^*a^*b^*$**

- opracowany przez *Commission Internationale de l'Éclairage* w 1976 roku
- opisywane barwy mieszają się w elipsoidzie o 3 prostopadłych osiach
  - wzdłuż osi  $a^*$  barwy przechodzą od zielonej do czerwonej
  - wzdłuż osi  $b^*$  barwy przechodzą od żółtej do niebieskiej
  - wzdłuż osi pionowej  $L$  określającej jasność przebiegają barwy achromatyczne (od bieli do czerni)

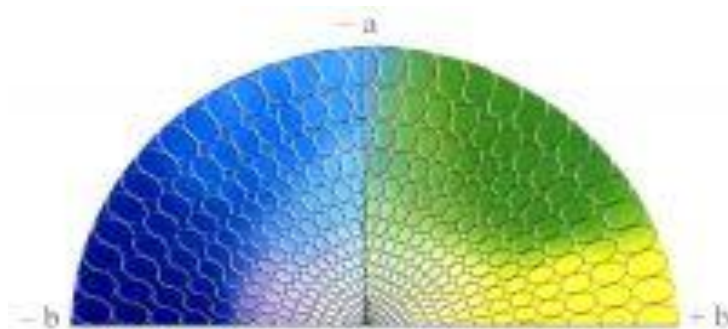


Rys. 8 Model barw  $L^*a^*b^*$

Źródło: <http://www.portaldtp.pl/barwa/125-modele-barw.html>

c) **Model CMC**

- Model ten wykorzystuje przestrzeń CIE Lab, lecz jedynie w aspekcie oceniania różnicy barw
- Skupia się na tolerancji obserwatora w zakresie różnic między doznawanymi wrażeniami barwnymi

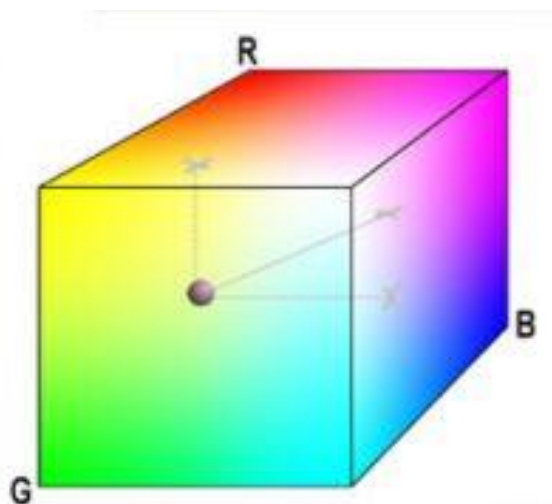


Rys. 9 Założenia systemu CMC

Źródło: <http://www.portaldtp.pl/barwa/125-modele-barw.html>

d) **Model RGB**

- Model oparty na barwach addytywnych: czerwonej, zielonej i niebieskiej
- Barwy zawarte są w sześcianie, którego prostopadłymi osiami są różne poziomej jasności światła podstawowych
- W punkcie wierzchołkowym trzech osi znajduje się *czerni*

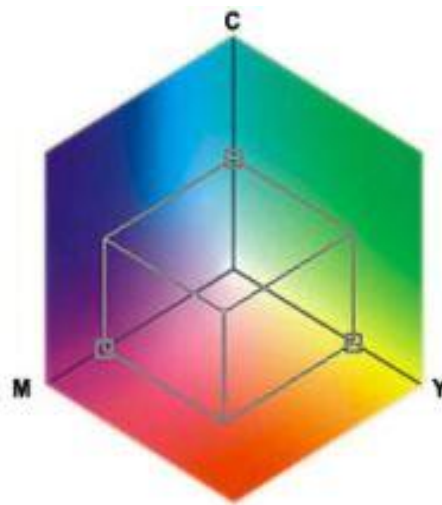


Rys.10 Model barw RGB.

Źródło: <http://www.portaldtp.pl/barwa/125-modele-barw.html>

e) **Model CMYK**

- Model oparty na trzech subtraktywnych barwach: cyjanie (niebieskim), magencie (purpura) i yellow (żółta), a dopełnienie stanowi CZERŃ
- Podobnie jak model RGB jest sześcianem, którego trzema prostopadłymi osiami są osie barw podstawowych

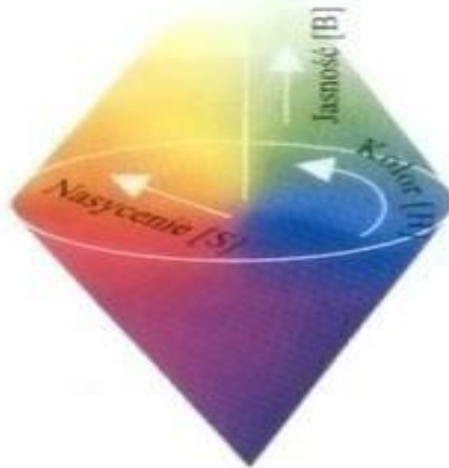


Rys.11 Model barw CMYK

Źródło: <http://www.portaldtp.pl/barwa/125-modele-barw.html>

f) **Przestrzeń HSB**

- W modelu tym do opisywania barw wykorzystuje się pojęcia: jasność, nasycenie, odcień
- Definiuje barwy światła w addytywnej syntezie



Rys.12 Przestrzeń barw HSB

Źródło: <http://www.portaldtp.pl/barwa/125-modele-barw.html>

### → Co wywołuje BARWĘ w szkle?

**BARWA SZKIEŁ może powstawać w wyniku:**

#### 1. Selektynego pochłaniania światła:

- a) Barwniki jonowe i cząsteczkowe (w szkle- w rozproszeniu monoatomowym lub monocząsteczkowym):
  - *Pierwiastki bloku d*: Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Ti, Cu i inne
  - *Pierwiastki bloku f*: Nd, Pr, Ce i inne
  - *Cząsteczkowe*: FeS
- b) Defekty

#### 2. Selektynego rozpraszania światła :

- a) Zawiesina cząstek o wymiarach 1-200 nm: Ag, Au, Cu, Cu<sub>2</sub>O, Se, CdS, CdSe



### Mechanizm barwienia przy pomocy barwników jonowych

1. Wyjaśnienie: teoria pola krystalicznego, teoria pola ligandów, teoria orbitali molekularnych
2. Centrum barwne: jon+jego najbliższe otoczenie [CoO<sub>4</sub>] [CoO<sub>6</sub>] [FeO<sub>4</sub>] [FeO<sub>6</sub>] [NiO<sub>4</sub>] [NiO<sub>6</sub>] [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] itp.
3. Różnica energetyczna pomiędzy rozszczepionymi orbitalami d lub f odpowiada zakresowi światła widzialnego i jest skwantowana, stąd selektywna absorpcja światła przy wzbudzeniu elektronowym i efekt barwny
4. W przypadku barwników jonowych barwa szkła zależy od:
  - a) Rodzaju jonu
  - b) Stopnia utlenienia
  - c) Liczby koordynacyjnej jonu w szkłe (LK=4;6)

### Mechanizm barwienia przy pomocy zawiesiny cząstek:

1. Za zjawisko barwy odpowiedzialne jest selektywne rozproszenie światła w wyniku zjawisk: załamania, odbicia i dyfrakcji promieniowania.
2. Rozmiary cząstek zawiesiny – około 200 nm
3. Rozproszenie wynika głównie z dyfrakcji:

$$q = \frac{a}{\lambda^n}$$

gdzie: **q**- wsp. rozproszenia

**a**- stała zależna od wielkości cząstek

**λ**- długość fali

**n**- liczba całkowita, zależna od wielkości cząstek

## PODZIAŁ BARWNIKÓW ze względu na budowę cząstek zawiesiny

### 1. KOLOIDALNE

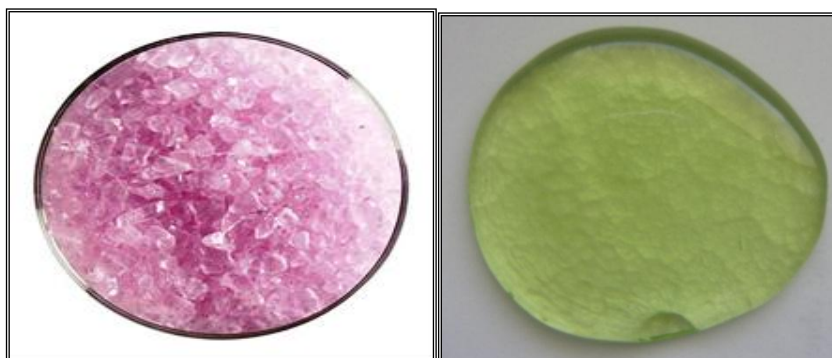
Metale w rozproszeniu koloidalnym – Ag, Cu, Se

### 2. KRYSTALICZNE : CdS, CdSe

**Barwa szkła zależy w tym przypadku głównie od:** procesu wtórnej obróbki termicznej podczas, której cząsteczki zawiesiny osiągają wymaganą wielkość.

Produkcja barwnych szkieł jest bardzo popularna. Stosuje się coraz to nowsze sposoby barwienia szkieł – zarówno w masie, jak i na powierzchni – nakładanie cienkich warstw barwnych. Mogą to być warstwy szkliste (emalie), metaliczne lub warstwy tlenków metalicznych oraz hybrydowe warstwy organiczno-nieorganiczne (np. Ormocer<sup>®</sup>) otrzymywane metodą zol-żel. Barwę w szklach można uzyskać wprowadzając do ich składu pierwiastki ziem rzadkich, dzięki czemu otrzymuje się gamę barw, oraz taki stopień ich nasycenia, którego nie można uzyskać poprzez zastosowanie tradycyjnych barwników. Należy podkreślić jednak, że pierwiastki ziem rzadkich (RE) stosowane są głównie jako optycznie aktywne domieszki w szklach dla optoelektroniki.

## PRZYKŁADY SZKIEŁ DOMIESZKOWANYCH LANTANOWCAMI



Rys.13 a) Szkło domieszkowane  
tlenkiem erbu

Rys.13 b) Szkło domieszkowane  
tlenkiem prazeodymu

## **Szkło optyczne:**

### 1. ERB

Dodatek tlenu erbu (odkrytego w 1843 roku przez Carla Mosandera, lecz dopiero otrzymanego w postaci czystej w roku 1905 przez Georges Urbain oraz Charles James) do szkła powoduje tworzenie się w jego strukturze centrów barwnych odpowiedzialnych za powstanie barwy różowej.

Wyjątkowo unikalna barwa różowa, związana z pasmem absorpcyjnym przy 520 nm, pochodzącym właśnie od erbu, wykorzystywana jest do wytwarzania zarówno szkieł dekoracyjnych jak i optycznych. Szkła takie mają również zastosowanie w budowie laserów.

### 2. PRAZEODYM

Interesujące efekty optyczne uzyskuje się również poprzez kombinację tlenków erbu z prazeodymem. Szkła domieszkowane prazeodymem wywołują barwę zieloną.

Pomimo faktu, iż związki prazeodymu są drogie, to używane są one do produkcji luksusowych szkieł ozdobnych, głównie do wyrobu biżuterii i galanterii. Podobnie do fioletowych szkieł zawierających związki neodymu, zielone szkła zawierające prazeodym wykazują podobne grę barw (dichroizm), tylko że o barwach żółtej i niebieskiej. Chromoforem barwy jest jon  $\text{Pr}^{3+}$

Szkła domieszkowane jonami prazeodymu  $\text{Pr}^{3+}$  są wysoce interesującymi materiałami ze względu na ich potencjalne zastosowanie w bliskiej i średniej podczerwieni, jako włókna szklane, czy lasery. Właściwości optyczne szkieł domieszkowanych pierwiastkami ziem rzadkich sprawiają, iż szkła takie są obiecującymi materiałami dla optoelektroniki.

## **4.Wprowadzenie do zagadnienia elastooptyki**

### Definicja

**Dwójłomnością** nazywamy zjawisko rozproszenia światła na dwa promienie światła spolaryzowanego liniowo, występujące w ciałach anizotropowych.

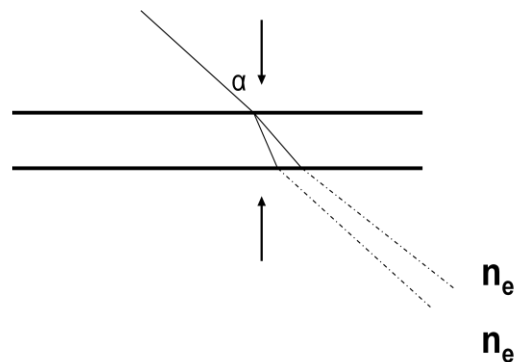
Jednak szkło wolne od jakichkolwiek naprężeń jest ciałem izotropowym, zjawisko dwójłomności może pojawić się w szkle na skutek :

- przyłożenia nieizotropowych obciążeń mechanicznych,
- przyłożenia nieizotropowych obciążeń termicznych,
- poprzez wytworzenie niejednorodności chemicznej (różnicy współczynników rozszerzalności lub różnicy temperatur zeszklania),
- poprzez wytworzenie niejednorodności innych rodzajów, np. radiacyjnej

Szkła są zazwyczaj optycznie ujemne, tzn. że promień zwyczajny (rys. 1) o charakteryzuje się większym współczynnikiem załamania światła niż nadzwyczajny e. Dla najprostszego przypadku promień nadzwyczajny załamuje się w płaszczyźnie padania oraz wektor elektryczny tego promienia nadzwyczajnego drga w płaszczyźnie padania.

Różnicę współczynników załamania obu promieni przypadającą na 1 cm grubości szkła nazywamy dwójłomnością. Dla rozważanego przypadku najprostszej orientacji (padającego światła w stosunku do naprężeń) różnica współczynników załamania jest największa w kierunku prostopadłym do osi optycznej. Oś optyczna jest równoległa do kierunku działania siły.

Rys.14



Według D. Brewstera dwójtomność  $\delta_p$  występuje w szkle o współczynniku załamania  $n$  i grubości  $l$  cm jest proporcjonalna do wielkości przyłożonych naprężeń  $P$ , przy czym obie te wielkości wiążą stałe elastoptyczne  $B_o$  oraz  $B_e$  według następującego wzoru:

$$\delta_p = n_e - n_o = BP$$

Zjawisko wymuszonej dwójtomności odkryte przez T. Seebecka, a następnie opisane przez D. Brewstera stało się podstawą metody elastoptycznej. Bezpostaciowe ciała przezroczyste, optyczne i izotropowe, pod wpływem obciążeń wywołujących naprężenia i odkształcenia, stają się optycznie anizotropowe, zachowujące się jak zbiór elementarnych kryształków o osiach optycznych, pokrywających się z kierunkami naprężeń głównych.

Brewster stwierdził, że materiał szklisty poddany jednokierunkowemu ścisnaniu zachowuje się jak jednoosiowy kryształ optycznie ujemny, natomiast przy jednokierunkowym rozciąganiu zachowuje się jak kryształ jednoosiowy optycznie dodatni.

Promień świetlny padając na powierzchnię naprężonej próbki szklanej poddanej jednokierunkowemu stanowi naprężeń, rozdziela się na dwa promienie: zwyczajny i nadzwyczajny, drgające w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych. Przy prostym ścisnaniu, promień nadzwyczajny drgający w płaszczyźnie osi optycznej (płaszczyzna zawierająca kierunek naprężenia głównego), jest promieniem szybszym od promienia zwyczajnego, posiada zatem mniejszy współczynnik załamania światła. Natomiast przy prostym rozciąganiu promień nadzwyczajny jest promieniem wolniejszym, a co za tym idzie posiada większy współczynnik załamania światła.

Różnica współczynników załamania światła obu promieni  $(n_1 - n_2)$  jest równa zero przy prześwietlaniu próbki w kierunku naprężenia, odpowiadającego osi optycznej. W tym kierunku (do osi optycznej) przyjmuje się wartości ekstremalne i określa dwójtomność wymuszoną próbki.

Doświadczalnie powyższe stwierdzenie potwierdzone zostało przez Brewstlera, który wykazał, że pomiędzy dwójtomnością i naprężeniami istnieje zależność liniowa:

$$n_1 - n_2 = B \cdot \sigma$$

Współczynnik proporcjonalności B nosi nazwę optycznego współczynnika naprężeń lub stałej elastooptycznej. W układzie SI stała elastooptyczna ma wymiar  $\text{m}^2/\text{N}$ . W przeliczeniu na jednostkę zaproponowaną przez Filiona  $1 \text{ brewster} = 10^{-12} [\text{m}^2/\text{N}]$ . Wartość dwójtomności pomnożona przez drogę światła w próbce określa różnicę dróg optycznych promieni lub tzw. opóźnienie względne:

$$R = (n_e - n_o)d = B \cdot \sigma \cdot d$$

Skąd

$$\sigma = \frac{R}{B \cdot d}$$

Gdzie:

$\sigma$  – naprężenia w  $\text{N}/\text{m}^2$

R – różnica dróg optycznych w nm (1nanometr =  $10^{-9}\text{m}$ )

d – droga światła w próbce w cm

B – stała elastooptyczna w  $\text{m}^2/\text{N}$

Równanie przedstawione powyżej słuszne jest dla jednokierunkowego stanu naprężeń.

W płaskim stanie naprężenia zależność pomiędzy wartością naprężeń głównych wyrażana jest poprzez następujący wzór:

$$R = B \cdot d(\sigma_1 - \sigma_2)$$

Na podstawie pomierzonego opóźnienia względnego promieni (różnicy dróg optycznych) można wyznaczyć różnicę dróg optycznych głównych naprężeń.

W płaskiej, równomiernie naprężonej płytce szklanej, prześwietlanej światłem liniowo spolaryzowanym, ze względu na brak wyróżnionych kierunków głównych w płaszczyznach równoległych do powierzchni płytki, drgania elektromagnetyczne fali świetlnej, padającej wzdłuż osi x pozostają niezmienione, oś x jest osią optyczną ciała anizotropowego. Jeżeli natomiast światło pada na płytkę wzdłuż osi y, to promień świetlny, biegnący przez warstwę płytki równoległą do powierzchni rozdziela się na dwa liniowo spolaryzowane promienie, z których jeden drga w kierunku naprężenia głównego osi z, drugi natomiast w kierunku osi x. Oba te promienie biegną z różnymi prędkościami, na skutek czego wytwarza się różnica dróg optycznych, proporcjonalna do różnicy naprężeń głównych w płaszczyźnie czoła fali (xz). Tak przeprowadzony pomiar różnicy dróg optycznych promieni w poszczególnych warstwach płytki, przy prześwietleniu jej przez przekrój poprzeczny, umożliwia to wyznaczenie całkowitego rozkładu naprężeń w szkle płaskim. Warto wspomnieć, że wysoki rząd barw interferencyjnych przy zastosowaniu światła białego może zdecydowanie utrudnić pomiar, lub całkowicie go uniemożliwić.

## **SPOSÓB BADANIA WŁAŚCIWOŚCI**

Metoda elastooptyczna

Ciała amorficzne (bezpostaciowe), przezroczyste i optycznie izotropowe, jakimi są szkła, pod wpływem różnych obciążeń, wywołujących naprężenia i odkształcenia, stają się optycznie anizotropowe.

Dwójłomność mierzy się za pomocą polarymetrów – najczęściej metodą kompensacji, tzn. zrównoważenia (nieznanej) dwójłomności w szkle przeciwnie skierowaną dwójłomnością o znanej wartości.

Sposoby pomiaru dwójfomności:

- Jakościowa na podstawie barw interferencyjnych – polaryskopy
- Ilościowa na zasadzie kompensacji - polarymetry

## **Polaryskopy**

Wszystkie urządzenia polaryzacyjno – optyczne zawierają zasadniczy element, jakim jest układ filtrów polaryzacyjnych , tj. polaryzator i analizator. Polaryzator ma na celu wytworzenie ze światła naturalnego, światła liniowo spolaryzowanego, analizator zaś służy do analizowania światła przechodzącego przez ciało dwójfomne.

Najczęściej spotykanymi rozwiązaniami w polaryskopach są filtry polaryzacyjne, wyposażone w polaroidy, natomiast w mikroskopach polaryzacyjnych stosuje się pryzmaty Nicola.

Polaroidy to płytki zbudowane z herapatytu, który wykazuje zjawisko dichroizmu, polegające na selektywnemu pochłanianiu promieni. Pochłanianiu ulegają promienie zwyczajne, natomiast promienie nadzwyczajne są przepuszczane. Dzięki takiemu zastosowaniu uzyskujemy światło liniowo spolaryzowane. Filtry te przepuszczają światło zgodnie z prawem Malusa (przepuszczanie całkowite światła następuje, gdy drga ono w równoległej do ich kierunku drgań, a wygasa się całkowicie, gdy te dwa kierunki są do siebie prostopadłe, natomiast w położeniach pośrednich przepuszczają tylko część promieniowania).

W polaryskopach najczęściej stosuje się skrzyżowany układ filtrów polaryzacyjnych, co oznacza, że oś polaryzacji polaryzatora (kierunek drgań) tworzy z osią polaryzacji analizatora kąt  $90^\circ$ , wówczas w takim układzie światło nie przechodzi i zostaje wygaszone. Kiedy w przestrzeni pomiędzy filtrami polaryzacyjnymi umieścimy płytkę szklaną wykazującą naprężenia, czyli optycznie dwójfomną, to pole widzenia rozjaśni się.

Promienie światła w układzie polaryzator - ciało dwójfomne - analizator biegną w sposób następujący:



Promień światła monochromatycznego wychodzący ze źródła światła pada na polaryzator o kierunku drgań zorientowanym pionowo i zostaje spolaryzowany liniowo. Drgania wektora elektrycznego światła spolaryzowanego odbywa się w płaszczyźnie wyznaczonej przez kierunek drgań polaryzatora oraz kierunek biegu promienia, i przemieszczają się według krzywej sinusoidalnej. Padając prostopadle na płytkę szklaną, poddaną jednokierunkowemu stanowi naprężenia, umieszczoną w przestrzeni pomiarowej polaryskopu w położeniu  $45^\circ$ , wówczas promień świetlny rozdziela się na dwa promienie: zwyczajny i nadzwyczajny, których wektory elektryczne drgają w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych. Drgania promienia nadzwyczajnego zachodzą w płaszczyźnie w kierunku naprężenia głównego  $\sigma''$ , drgania promienia zwyczajnego odbywają się w płaszczyźnie prostopadłej. Oba promienie przemieszczają się w płytce z różnymi prędkościami, skutkiem czego wytwarza się pomiędzy nimi różnica dróg optycznych, którą określa równanie:

$$R = B \cdot d \cdot \sigma$$

Różnicę dróg optycznych wyrazić można wielokrotnością lub ułamkiem długości fali światła użytej do badań, co przedstawia się następująco:

$$R = m\lambda$$

Gdzie:

$m$  – jest liczbą niemianowaną, określającą tzw. rząd różnicy dróg optycznych promieni

$\lambda$  – długość fali świetlnej w próżni

Natomiast opóźnienie fazowe wynosi odpowiednio:

$$\Phi = 2\pi \frac{R}{\lambda} = 2\pi \cdot m$$

Promienie światła, które wychodzą z płytki szklanej przedstawiają dwa drgania wzajemnie prostopadłe, o tym samym okresie, lecz różnych fazach. Zatem mogą być traktowane jako liniowe składowe wypadkowego drgania eliptycznego. Składowe, te przy wejściu do analizatora rozdzielają się, dając w sumie promienie, z których dwa drgają w płaszczyźnie zgodnej z kierunkiem drgań analizatora, dwa zaś w płaszczyźnie prostopadłej. Analizator przepuszcza tylko składowe poziome, zgodne z kierunkiem drgań. Wówczas obie składowe przejściu przez analizator nie ulegają względnemu opóźnieniu, zachowują różnicę dróg

optycznych R wytworzoną w próbce szklanej. Drgania takie są spójne, czyli koherentne, leżą w jednej płaszczyźnie i mogą ulegać zjawisku interferencji.

Warunek zachodzenia zjawiska interferencji w świetle spolaryzowanym jest jednak inny niż przy zwykłym nakładaniu się drgań harmonicznyc. Wygaszenie światła następuje przy różnicy dróg optycznych  $R$ , odpowiadającej całkowitej długości fali lub jej parzystej wielokrotności, natomiast maksymalne wzmocnienie zachodzi przy różnicy dróg, wynoszącej połowę długości fali świetlnej lub jej nieparzystej wielokrotności.

Polaryzacja chromatyczna

W momencie, gdy zamiast światła monochromatycznego do badań w polaryskopie ze skrzyżowanymi filtrami polaryzacyjnymi użyje się światła białego, będącego mieszaniną barw, to wówczas wygaszeniu ulegną tylko te fale, których długości są w określonym stosunku do powstającej różnicy dróg optycznych, natomiast wszystkie inne zostają przez analizator częściowo lub całkowicie przepuszczone – to zjawisko nosi nazwę POLARYZACJI CHROMATYCZNEJ.

Wygaszeniu ulegają fale, których długości stanowią *ułamek naturalny wartości R*

$$\lambda = \frac{R}{m}$$

gdzie:  $m = 1, 2, 3, \dots$

Fale, których długości spełniają powyższe równanie nie ulegają osłabieniu przy przejściu przez analizator, natomiast fale o pośrednich wartościach ulegają osłabieniu w odpowiednim stopniu.

W wyniku opisanego zjawiska skład promienia przechodzącego przez analizator ulega zmianie. Z widma ciągłego zostaje wygaszona cała seria, w skutek czego światło staje się barwne. Zmysłowo odczuwalna barwa stanowi dopełnienie barwy lub barw wygaszonych przez analizator.

Barwy widoczne, gdy opóźnienie względne nie przekracza wartości odpowiadającej najdłuższej fali światła widzialnego, czyli  $R < 770 \text{ nm}$ , nazywamy barwami pierwszego rzędu.

Z barwami wyższych rzędów mamy do czynienia przy badaniu [napreżeń](#) w szkle hartowanym. Linie, będące miejscami geometrycznymi punktów, w których wygaszona zostaje ta sama barwa noszą nazwę izochrom.

W poniższej Tabeli 3 przedstawiono rodzaje barw powstających w wyniku polaryzacji chromatycznej:

Tabela 3 Rodzaje barw powstające w wyniku polaryzacji chromatycznej

R[nm]	Barwa wygaszona	Barwa widoczna(dopełniająca)
0	Wszystkie barwy	Żadna barwa ekran ciemny
100-300	Brak wygaszenia	Ciemnoszara do jasnoszarej
440	Niebieska I	Żółta I
540	Zielona I	Żółta I
580	Zielona, żółta, oranżowa	Barwa leżąca między czerwoną a niebieską , zwana barwą czułą
590	Żółta	Niebieska I
660	Czerwona	Zielona

W szklach odprężonych, różnice dróg optycznych wywołane pozostałymi w nich naprężeniami nie przekraczają zwykle 200 – 300 nm. Zakres optyczny takich szkieł obejmuje ultrafiolet, zatem w barwach uzyskanych polaryskopie dominują szarości trudne do odróżnienia. Dla zwiększenia kontrastowości takich barw stosuje się płytki pomocnicze o znanej dwójłomności, wywołujące określoną różnicę dróg optycznych. Zazwyczaj stosuje się do tego celu płytki gipsowe, dające przy skrzyżowanym układzie polaryzacyjnym barwę interferencyjną czerwoną pierwszego rzędu, odpowiadającą różnicy dróg optycznych  $R = 550$  nm, czasami do tego celu stosuje się płytki gipsowe nieco grubsze, dające widmo interferencyjne fioletowe. Na ekranie polaryskopu, oglądanym przez analizator z płytką gipsową, widoczne jest zabarwienie odpowiednio czerwone, albo czerwono – fioletowe, jest

to spowodowane wygaszeniem składowych światła białego o długościach fali odpowiednio wynoszących 550 nm względnie 565 nm.

### **Położenie addytywne i substraktywne (dodawanie i odejmowanie barw)**

Płytki gipsowe, to ciała krystaliczne, czyli dwójtomne, posiadają one główne kierunki drgań wzajemnie prostopadłe, odpowiadające najmniejszemu i największemu współczynnikowi załamania światła.

Położenie addytywne odpowiada takiemu ustawieniu próbki badanej, przy którym kierunek drgań opóźnionego w szkłe (wolniejszego promienia) jest równoległy do płaszczyzny drgań promienia opóźnionego w płytce gipsowej. W takim przypadku opóźnienia sumują się i mówimy o opóźnieniu wzrastającym (+). A barwy interferencyjne zmieniają się w kierunku do niebieskiej.

Gdy z położenia tego obrócimy płytkę badaną o kąt  $90^\circ$ , to kierunek drgań opóźnionego w szkłe promienia stanie się równoległy do kierunku drgań szybszego promienia w płytce gipsowej, także opóźnienie wolniejszego promienia w szkłe zostaje zmniejszone (położenie substraktywne). W takim przypadku mówimy o opóźnieniu malejącym (-) i barwy interferencyjne zmieniają się w kierunku do żółtej.

### **Jak wyznaczyć kierunek i rodzaj naprężeń w szkłe?**

Badaną próbkę szkła należy umieścić w przestrzeni pomiarowej polaryskopu, pomiędzy polaryzatorem i analizatorem, równoległe od ich powierzchni, obracając równo zgodnie z ruchem wskazówek zegara, należy wówczas zakreślić na szkłe te miejsca, w których zmiana barwy jest największa, tam występują największe naprężenia. Następnie należy obrócić próbkę szkła i pozostawić w położeniu, którym nie ma widocznej zmiany barwy szkła,

na zaznaczonych miejscach największych naprężeń, kierunek naprężenia jest wówczas równoległy do jednej z osi polaryzacji aparatu, wówczas należy nakreślić prostą kreskę. Z położenia tego należy obrócić próbkę badanego szkła o kąt  $45^\circ$  i zaobserwować zmianę barw interferencyjnych, jeżeli w położeniu tym kierunek naprężenia jest równoległy do kierunku drgań wolniejszych gipsówki i w miejscu badanym obserwuje się zmianę barwy do niebieskozielonej - położenie addytywne – opóźnienie wzrastające(+), to naprężenie ma znak + i jest to naprężenie rozciągające. Takie szkło zachowuje się jak kryształ jednoosiowy, optycznie dodatni. Jeżeli natomiast w położeniu próbki opisanym powyżej nastąpi zmiana barwy do żółtej to naprężenie jest ściskające, ma znak ujemny, a szkło zachowuje się jak kryształ jednoosiowy optycznie ujemny.

### **Ocena wielkości naprężeń**

O wielkości naprężeń możemy się dowiedzieć z obserwacji barw interferencyjnych, znajdujących się w położeniu addytywnym i substraktywnym. Różnica dróg optycznych  $R$  jest miarą wielkości naprężeń. Rys. 15 Obraz polaryskopowy hartowanej szyby samochodowej o wyraźnie widocznym rozkładzie naprężeń



Rys. 15. Obraz polaryskopowy hartowanej szyby samochodowej o wyraźnie widocznym rozkładzie naprężeń

## **Ilościowy pomiar wielkości naprężeń**

### **Metoda bezpośredniej kompensacji**

Ilościowej analizie wielkości naprężeń dokonuje się przy użyciu kompensatora Breka. Metoda ta polega na wytworzeniu w kompensatorze opóźnienia względnego promieni (różnicy dróg optycznych), równego opóźnieniu względnemu w próbce badanej, ustawionej w położeniu substraktywnym względem kompensatora. W takim położeniu oba opóźnienia znoszą się wzajemnie.

### **Metoda polaryzacyjno-optyczna wg. zasady Sènarmona**

Różnicę dróg optycznych wyznaczamy ze wzoru:

$$R = \frac{\gamma}{180^\circ} \lambda \text{ [mm]}$$

Gdzie :

$\lambda$  – długość fali światła użytego do pomiaru

$\gamma$  – kąt obrotu analizatora od położenia skrzyżowania do całkowitego wygaszania światła w miejscu badanym, wyrażony w stopniach.

Przy użyciu światła białego i zastosowaniu filtra zielonego , przepuszczającego fale o długości 540 nm, wzór ma następującą postać.

$$R = \frac{\gamma 540}{180^\circ} = 3\gamma \text{ [mm]}$$

Naprężeniami nazywamy siły ściskające lub rozciągające, działające na jednostkę powierzchni danego ciała:

$$\sigma = \frac{P}{S}$$

Gdzie:

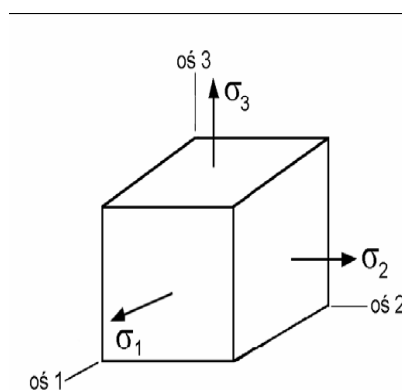
$\sigma$  – naprężenia

P – siła działająca na danym przekroju

S – powierzchnia przekroju

Naprężenia działające w dowolnym przekroju można rozłożyć na naprężenia normalne i naprężenia styczne, czyli ściskające. Istnieje możliwość wyboru trzech wzajemnie prostopadłych płaszczyzn, w których naprężenia styczne są równe zero, występują tylko naprężenia normalne, zwane naprężeniami głównymi, zazwyczaj oznaczanymi  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots$ . Jeżeli w dowolnym punkcie ciała wszystkie naprężenia mają wartości różne od zera, to taki stan nazywamy trójosiowym stanem naprężeń (Rys.16)

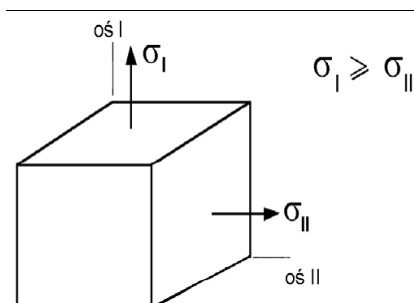
#### Trójosiowy układ naprężeń



Rys. 16. Trójosiowy układ naprężeń

Jeżeli natomiast w danym punkcie ciała, jedno z naprężeń głównych jest równe zero to taki stan nazywamy dwuosiowym, płaskim stanem naprężeń Rys. 17

Płaski układ naprężeń

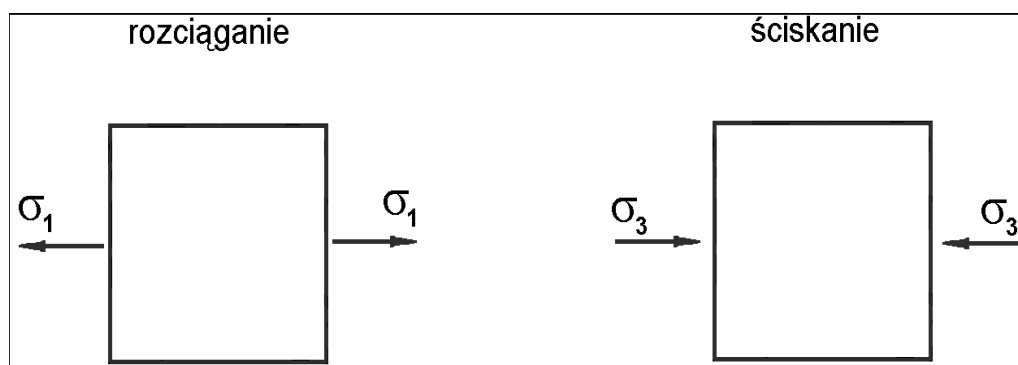


Rys.17. Płaski układ naprężeń

W przypadku, gdy jedno z naprężeń głównych jest różne od zera, to mamy do czynienia z jednoosiowym lub liniowym stanem naprężenia (Rys. 18).

Liniowy układ naprężeń

Rys.18



Rys. 18. Liniowy układ naprężeń





Rys. 19. Obraz polaryskopowy wyrobów szklanych

- a. źle odprężonych (widoczne liczne naprężenie )
- b. dobrze odprężonych (bez naprężeń)

### III. Proces technologiczny otrzymywania szkła

#### Sporządzanie zestawu

Zestawem szklarskim, nazywamy mieszaninę surowców o odpowiednim składzie chemicznym i uziarnieniu, w odpowiednich proporcjach, zgodnie z zaproponowaną recepturą.

#### Operacja sporządzania zestawu obejmuje następujące czynności:

- pobór surowców
- odważanie
- mieszanie
- obróbkę zestawu
- transport do pieców

→ **Obróbka zestawu :**

- **nawilżanie wodą(3-7 %)** – zapobiega rozwarstwianiu się zestawu i pyleniu oraz ułatwia topienie
- **granulowanie** – proces polegający na wytwarzaniu z pylistych lub drobnoziarnistych materiałów grudek o kształcie kulistym za pomocą środków wiążących i urządzeń. Środki wiążące – H<sub>2</sub>O, roztwór NaOH
- **brykietowanie** – polega na prasowaniu sykiego zestawu w brykiety i spiekaniu (temperaturze spiekania około 800°C).

→ **Kontrola surowców i zestawu**

Do podstawowych rodzajów kontroli surowców należą;

- kontrola składu chemicznego (kompleksometria, fotometria, rentgenowska analiza fluorescencyjna),
- kontrola uziarnienia (sitowa),
- kontrola wilgotności (prażenie – oznaczanie ubytku masy).

**Topienie masy szklanej**

Stadia topienia szkła obejmują następujące procesy:

- tworzenie się krzemianów
- tworzenie się szkła
- odgazowanie masy szklanej – klarowanie
- homogenizacja masy szklanej
- studzenie szkła

Topienie jest kluczowym procesem produkcji wyrobów szklanych, w którym w wyniku przemian chemicznych i fizycznych przebiegających w bardzo wysokiej temperaturze, z podstawowej mieszanki surowców otrzymuje się masę szklaną, przydatną do formowania wyrobów.

**Zjawiska zachodzące w procesie topienia masy szklanej można sklasyfikować następująco (wg Turnera):**

**1) Przemiany fizyczne:**

a) wydalanie wilgoci – zależnie od sposobu wiązania wody z cząsteczkami zestawu, rozróżnia się wodę higroskopijną, błonkową, osmotyczną, kapilarną, sorpcyjną i chemicznie związaną, nagrzewanie składników zestawu – zależy od ilości dopływającego ciepła, temperatury, przewodności cieplnej i ciepła właściwego poszczególnych składników,

b) topienie się składników – najłatwiej topi się soda i inne węglany, których stopy wchodzą w reakcje z pozostałymi składnikami,

c) przemiany polimorficzne – najważniejsze w  $\text{SiO}_2$

d) lotność składników – zależy od właściwości składników i temperatury (lotności niektórych tlenków:  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 15 %;  $\text{PbO}$  – 14 %;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3 %;  $\text{K}_2\text{O}$  – 12 %).

**2) Przemiany chemiczne:**

a) rozkład hydratów

b) usuwanie wody związanej chemicznie

c) reakcje w fazie stałej

d) rozkład węglanów, siarczanów, azotanów wzajemne

oddziaływanie składników i tworzenie się krzemianów.

Literatura

1. prof. dr hab. inż. Maria Łączka, prof. dr hab. inż. Jan Wasylak,  
Wykłady z Technologii Szkła i Powłok Amorficznych
2. Praca zbiorowa pod redakcją B. Ziemy, Technologia Szkła, Arkady, Warszawa 1987
3. Praca zbiorowa, Technologia Szkła. Właściwości fizykochemiczne. Metody badań  
część 1, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 2002
4. S. Kuźmiski, J. Dziedzic, J. Pietruszewski, Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki – teoria i  
praktyka, PWSZ, Jelenia Góra 2007
5. J. Dereń, J. Haber, R. Pampuch, Chemia ciała stałe, PWN, Warszawa 1975