



بررسی انواع پوشش‌های آلی و معدنی بر روی سطح شیشه

اعظم صمدبین^{۱*} - الهام صمدبین^۲

۱- کارشناس ارشد، پژوهشکده علوم و فناوری‌های شیمیابی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۶۶۵-۱۳۷

۲- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۱۵-۱۱۱

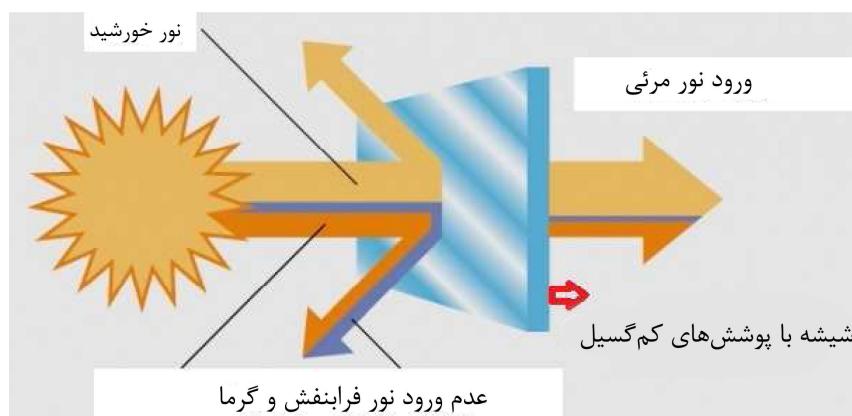
تاریخ دریافت: ۹۲/۴/۲۳ تاریخ بازبینی: ۹۲/۴/۵ تاریخ پذیرش: ۹۲/۴/۲۶

چکیده

اعمال پوشش بر روی شیشه یک بخش ضروری و مهم در ساخت شیشه‌های جدید است، زیرا اغلب محصولات شیشه بدون پوشش، خواص مناسب برای کاربردهای خاص را ندارند. شیشه‌های پوشش‌دار فرسته‌های جدیدی را برای عملکرد بهتر و کاربردهای جدیدتر فراهم کرده است. از میان این کاربردها می‌توان به کنترل گرمای ورودی، درصد نور بازنگشی و عبوری از شیشه و هم چنین بهبود در خواص مکانیکی و الکتروپاتیکی اشاره کرد. در این مقاله پوشش‌های اعمالی در شیشه‌های مسطح، بطری‌ها، الیاف شیشه‌ای کم گسیل و در شیشه‌های خودتمیزشونده بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی

انواع پوشش شیشه، شیشه مسطح، بطری، الیاف شیشه، روش‌های پوشش‌دهی.



*Corresponding author: samadbin@ripi.ir
Organic and inorganic coating on glass surface, A. Samadbin, E. Samadbin

۱- مقدمه

الکتروکرمیک در آیننهای خودکار اتومبیل. در ادامه چند نمونه از انواع شیشه‌های پوشش دار بررسی شده است [۱-۳].

۲- انواع شیشه‌های پوشش دار

بسیاری از پیشرفت‌های مطرح شده در زمینه شیشه مدیون پوشش دهی بر روی آن است. این پوشش‌های شیشه‌ای خصوصیات متنوعی از جمله نوری، حرارتی، الکتریکی و مکانیکی را فراهم می‌کنند (جدول ۱) [۴]. در ساخت این پوشش‌ها انواع ترکیبات آلی و معدنی استفاده شده و در بعضی از کاربردها مانند شیشه‌های کم گسیل هر دو این پوشش‌ها به کار رفته است. پوشش‌های ضلک، ضدالکتریسیته و ضدباکتری دارای پوشش‌های آلی بوده در حالی که در سایر پوشش‌های شیشه ترکیبات معدنی جز غالباً می‌باشد [۴].

۲-۱- شیشه‌های مسطح

تقرباً سالیانه ۵۵۰ میلیون مترمربع شیشه مسطح در شمال امریکا پوشش داده می‌شود. کاربردهای این شیشه‌ها به دو دسته پوشش‌هایی با کاربرد در شیشه‌های کم گسیل و الکتروپاپتیک تقسیم می‌گردد. در سایر کشورها نیز پوشش دهی روی شیشه‌های مسطح مورد توجه قرار دارد. در ادامه این موضوع مورد بررسی قرار می‌گردد [۵].

۲-۱-۱- شیشه‌های کم گسیل^۱

شیشه‌های مسطح در حال تکامل هستند و بیشترین کاربردهای آن‌ها در زمینه شیشه‌های کم گسیل است. سایر شیشه‌ها نظیر شیشه‌های کاربرد، شیشه‌های درب فریز و شیشه‌های دستگاه کپی نیز در این دسته قرار داده می‌شوند. کاربردهای خاص این شیشه‌ها شامل شیشه‌های خود تمیزشونده و شیشه‌های ضدانعکاس بوده و فناوری ساخت آن‌ها در حال تکامل است. مسئله مهم در شیشه‌های مسطح کاهش هزینه است. آینده‌ای که برای این شیشه‌ها پیش‌بینی می‌شود شامل توسعه شیشه‌های ضدسایش و ضدخوردگی و روش‌هایی که پوشش دهی را با سرعت بالاتری انجام دهد و بازده فرآیند را بهبود بخشد، می‌باشد [۶].

۲-۱-۲- ابزار الکتروپاپتیکی

از اواسط سال ۱۹۶۰ به کارگیری شیشه‌های پوشش داده شده برای کنترل گرمای خورشیدی آغاز شد. پوشش‌های اپتیکی در ابعاد وسیع و مقادیر بالا تولید شده و این صنعت با آمدن شیشه‌های منحنی شکل، رشد بیشتری یافته است. از کاربردهای این محصول می‌توان به عنوان شیشه‌های گرمایی الکتریکی که در قسمت جلوی اتومبیل جهت آب‌کردن برف و بخسته شدن اشاره کرد. به کارگیری این پوشش‌ها در سطح وسیع برای سلول‌های خورشیدی از پتانسیل بالایی برخوردار است. تمامی سلول‌های خورشیدی نیاز به مواد جاذب نور دارند و معمولاً به شکل چند لایه به کار می‌روند.

امروزه با پیشرفت فناوری و استفاده از تجهیزات پیچیده برای پوشش دادن لایه‌های بسیار نازک به روی شیشه، شیشه‌هایی تولید می‌گردد که تا حد زیادی کاستی‌های شیشه معمولی در زمینه‌های گوناگون را برطرف کرده است. اما در زمینه پوشش دهی بایستی ملاحظاتی را از لحاظ انرژی و کاهش در زمینه اثلاف آن در نظر گرفته شود تا به تولیدات صنعتی تبدیل گردد. هم‌چنین برای پوشش دهی کارآمدتر باید اطلاعاتی را در زمینه شیمی لایه نشانی، واکنش‌های سطحی و مشخصات فنی و روش‌های رسیدن به مطلوبات ثوری و موضع ساخت مدنظر قرار داد. مشکلاتی که اغلب در زمینه پوشش دهی بیان می‌گردد شامل فقدان درک اساسی از خواص شیشه‌ها در سطح مولکولی و واکنش‌های آن با دیگر مواد، اندازه‌گیری و کنترل فرآیندها جهت پوشش دهی مناسب و اقتصادی تر است.

پوشش دهی بر روی سطح شیشه بخش مهمی از این صنعت به حساب می‌آید. بدون پوشش دهی بیشتر شیشه‌ها خواص مطلوب برای کاربردهای خاص را نخواهند داشت. از دلایل به کار بردن پوشش بر روی شیشه‌ها می‌توان موارد زیر را ذکر کرد:

- به دلیل سایش بالایی که در الیاف شیشه‌ای به کار رفته در عایق‌ها و کامپوزیت‌های اتومبیل ایجاد می‌شود، این الیاف بدون پوشش محافظ نمی‌تواند کاربرد داشته باشد.
- ساخت شیشه‌هایی با اثلاف پایین تر انرژی و شیشه‌های کنترل کننده انرژی خورشیدی، سبب صرفه‌جویی در مصرف انرژی می‌شود و این امر جز با پوشش دهی شیشه‌ها امکان‌پذیر نمی‌باشد. این شیشه‌ها اغلب به چندین لایه پوشش نیاز دارند.
- در هر دقیقه ۷۰۰ بطری شیشه‌ای ساخته می‌شود. پوشش دهی بطری‌ها، علاوه بر کاهش وزن آن‌ها، استحکام در برابر شکسته شدن را نیز افزایش می‌دهد.
- محصولات جدیدی هم چون شیشه‌های هوشمند و صفحات تخت اغلب با تکیه بر پوشش دهی شیشه تولید می‌گردد [۱]. از کاربردهای محصولات شیشه‌ای پوشش دار می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:
 - کاربردهای ساختمانی: عایق‌های حرارتی، مواد ضدحریق و غیره
 - محصولات الکتریکی و الکترونیکی: صفحات تخت نمایشی، مواد لیزری و غیره
- کاربردهای نوری و فوتونیکی: اپتولکترونیک، وسایل امنیتی نوری، در لنزها و آیننهای خورشیدی و سیستم‌های فتوولتاییک و غیره
- کاربردهای بیولوژیکی و دارویی: شیشه‌های با پوشش زیستی در قطعات استخوانی و در محصولاتی که به شکل کنترل شده دارو آزاد می‌کنند.
- سایر موارد هم چون ویژگی ضدانجمادی که در فریزرهای سوپرمارکتها و در پنجره‌های وسایل نقلیه به کار می‌رود، در دستگاه‌های بارکدخوان با ویژگی ضدسایشی و آیننهای

^۱ Low Emitt

مقاله

جدول ۱- معرفی انواع خصوصیات و پوشش‌های شیشه با قابلیت ویژه [۶].

با خصوصیات پهداشتی	با خصوصیات الکتریکی/مغناطیسی	با خصوصیات مکانیکی ساختاری	با خصوصیات شیمی‌فیزیکی	با خصوصیات حرارتی	با خصوصیات نوری
پوشش‌های ضدبارتری	پوشش‌های ضدالکتریستیه پوشش‌های هادی پوشش‌های فروالکتریک و پیروالکتریک پوشش الکترومغناطیسی (ضدراد)	پوشش‌های سخت و ضد سایش پوشش‌های سخت	پوشش‌های کاتالیست نوری پوشش‌های ضد خوردگی پوشش‌های حائل	پوشش‌های ایمتوست ^۱ مقاوم حرارتی پوشش مقاوم نور (زیر قرمز)	تابش نور (پوشش‌های فلورسنس و فسفروسنس) پوشش‌های ضدانعکاس پوشش‌های فوتوكرومیک/رنگی

^۱ Intumescent

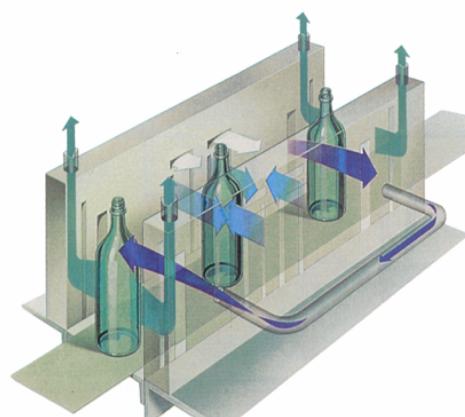
دیده می‌شود. پوشش‌های ضدانعکاس (AR)^۲ به صورت تکلایه یا چندلایه، بر اساس شرایط انعکاسی یا عبوری نور، برای محدوده‌های خاصی از طول موج طراحی می‌شوند [۱۰]. کاربرد گسترده این پوشش‌ها در سلول‌های خورشیدی است. این امر به دلیل انعکاس تقریبی ۳۵٪ از نورخورشید در هنگام برخورد با سطح سلول‌های خورشیدی می‌باشد. پوشش ضدانعکاس بر روی سطح شیشه (اکسید رسانای شفاف) قرار می‌گیرد و بازده را افزایش می‌دهد. رایج‌ترین اکسید مصرفی، اکسیدهای تیتانیم و اکسیدهای سیلیکون هستند. همچنان این پوشش‌ها در صافی‌های طول موج که جهت عبور امواج ناخواسته ساخته شده‌اند، مورد استفاده قرار می‌گیرند. محدوده طیف عبوری از طریق میزان جذب لایه‌های پوشش‌داده به طور جداگانه تعیین می‌شود و عموماً ضریب جذب کمتر از ۰/۰۰۰۱ است. اکسید تیتانیم رایج‌ترین اکسیدی است که برای AR باند پهن و برخی از پوشش‌های صافی در نور مرئی به کار می‌رود. TiO_2 نیمه هادی نوع ^a، با شکاف انژری در حدود ۳/۱ ev و ضریب شکست ۲/۶ است [۱۱، ۱۰]. موادی که برای این پوشش‌ها استفاده می‌شود با حرارت مولکول‌ها تبخیر شده و بر سطح سیلیکون چگالش می‌شود و یا با روش کندوپاش صورت می‌گیرد، ولی بهترین روش، پوشش‌دهی با روش سل-ژل^۳ است. سایر پوشش‌های ضدانعکاس مطرح شده، لایه بسیار نازکی از مواد مختلف نظری آلومینیم و طلا و غیره را در برمی‌گیرد که برای تغییر دادن برخی از خواص نوری روی سطوح مختلف مانند ژرمانیم، شیشه، فلز یا پلاستیک و غیره اعمال می‌شوند. خواصی مانند انعکاس، شکست، خاصیت ضدبارتاب، رسانش از خاصیت‌هایی هستند که می‌توانند در یک طول موج مشخص از نور به‌وسیله معین کردن دقیق تعداد لایه‌های پوشش، به وجود آیند یا اصلاح شوند. این پوشش‌ها برای استفاده در صنایع هوا فضا، نظامی و اقتصادی تولید می‌گردند [۱۲].

۲- بطری‌ها و مخازن

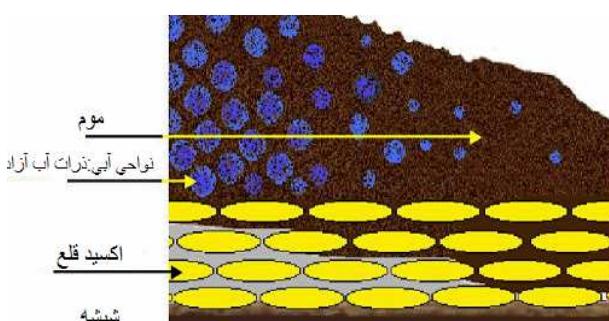
اغلب بطری‌های شیشه‌ای با یک یا چند لایه پوشش داده می‌شوند. این محصولات با انواع بطری‌های پلاستیکی در بسیاری از ویژگی‌ها قابل رقابت هستند. از دلایل پوشش‌دهی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

² Anti reflect³ Sol-gel

نمی‌چسبید. بسته به فرمولاسیون شیشه، خواص و عملکرد آن، درصدهای گوناگونی از پلی اتیلن به کار می‌رود [۱۴]. در بعضی از پوشش‌های بطری درصدی بیوایسید برای جلوگیری از رشد باکتری‌ها استفاده می‌شود. این مقدار بایستی به شدت کنترل شود در غیر این صورت مشکل کلخه‌ای شدن پوشش به وجود می‌آید. بعد از پوشش‌دهی، برای بررسی کیفیت شیشه، آزمون‌های گوناگونی صورت می‌گیرد. از جمله این آزمون‌ها زاویه لغزش بطری‌ها و مقاومت در برابر خراش است و باید مقادیر آن مطابق با استانداردهای موجود باشد [۱۵].



شکل ۱- تصویر فرآیند پوشش‌دهی بطری در مرحله HEC [۱].



شکل ۲- تصویر بطری شیشه با پوشش CEC و HEC [۱].

۳-۲- پوشش‌دهی الیاف شیشه‌ای

پوشش‌دهی نقش اساسی در ساخت الیاف شیشه‌ای دارد و بدون آن، الیاف تخریب می‌گردد. برای آن که الیاف ضدسایش شوند معمولاً پوشش داده می‌شوند. پوشش‌دهی الیاف شیشه‌ای با محلول‌های آبی معروف به سایزینگ صورت می‌گیرد. سایزینگ معمولاً به سرعت بعد از شکل‌دهی الیاف اعمال شده و حاوی اجزای مختلفی است که نه تنها طول عمر و دوام الیاف را افزایش می‌دهد بلکه ویژگی‌های مطلوب دیگری را نیز به الیاف می‌دهد. فرآیند سایزینگ یکی از مراحل اصلی و حساس در تعیین الیاف شیشه‌ای است و در حقیقت این مرحله، مهم‌ترین مرحله در تعیین خصوصیات عملکردی و مکانیکی الیاف در هر دو حوزه تولید مواد اولیه و

(۱) با پوشش‌دهی قابلیت حذف بریدگی یا ناصافی‌ها و تولید محصولاتی با سطح صاف‌تر امکان‌پذیر می‌شود. همچنین با پوشش‌دهی مقاومت به خراش از ۰/۱ به ۳۰ کیلوگرم افزایش می‌یابد.

(۲) با پوشش‌دهی استحکام بطری‌ها در مقابل شکستن از ۱۰ به ۳۰ بار افزایش می‌یابد. چنین استحکامی در مراحل مختلف مراحل ساخت، نگهداری، انتقال و پرکردن بطری‌ها حائز اهمیت است.

(۳) با افزایش استحکام بطری‌ها به دلیل پوشش‌دهی آن‌ها، می‌توان وزن بطری‌ها را کم کرد. بنابراین با کاهش مواد مصرفی صرفه‌جویی در هزینه‌ها حتی تا ۲۵٪ افزایش می‌یابد.

(۴) پوشش‌دهی شیشه بهبود در جلوه‌های نوری بطری‌ها را نیز به همراه دارد که برای جلب مشتری مناسب به نظر می‌آید.

به‌طور کلی ویژگی‌هایی که با پوشش ایجاد می‌گردد شامل افزایش مقاومت به شکست، استحکام بالاتر در برابر فشار پرشدن، افزایش مقاومت به خراش، داشتن سطحی صاف‌تر، امکان نگهداری شیشه در مقابل واکنش‌های ناخواسته و غیره است. بطری‌های پوشش داده شده با سرعت بالاتری از مراحل بازرگانی و پرکردن عبور کرده و سطح آن از آسیب حفظ می‌گردد. علاوه بر این وزن شیشه‌ها کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر لایه نازکی از یک شیشه پوشش‌دار، به جای لایه ضخیمی از یک شیشه بدون پوشش، استحکام به مراتب بالاتری خواهد داشت و همین امر منجر به کاهش هزینه‌های ساخت، و تولید محصول مناسب‌تر می‌گردد [۱]. دو نوع پوشش بر روی بطری‌های شیشه‌ای به کار می‌رود: HEC^۱ و CEC^۲. نوع HEC از سطح شیشه در برابر آسیب محافظت می‌کند و سطح چسبندهای را برای پوشش CEC فراهم می‌کند. پوشش HEC یک لایه نازک تقریباً ۱۰ نانومتر از جنس SnO₂ است، در حالی که CEC‌ها در حدود ۵۰ نانومتر از مواد آلی و معمولاً از جنس پلی اتیلن ضخامت دارند. در بعضی از کاربردها هر یک از این پوشش‌ها به تنهایی کافی می‌باشد [۱۳]. پوشش‌های HEC در حالت گرم به روش CVD اعمال می‌گرددند و از جنس SnO₂ یا TiO₂ هستند. این مواد سریعاً بعد از شکل‌دهی به کار برده شده و در مرحله پوشش‌دهی، شیشه دمایی در حدود ۴۰۰-۶۰۰ °C دارد. اعمال سریع و با بازده بالا، پوشش‌دهی به شکل یکنواخت، این و بدون آن که خوردگی برای آن‌ها ایجاد گردد و همچنین عدم حساسیت به دما و محیط خاص از جمله نکاتی است که در این پوشش‌دهی بایستی مدنظر قرار گرفته شود. سرعت لایه نشانی ایله SnO₂ بستگی به غلظت آن، سرعت و دمای گاز دارد. برای رسیدن به سرعت بیشینه معمولاً محلولی حاوی سه مول آب در یک مول قلع کافی می‌باشد [۱۳]. CEC معمولاً شامل اکسید پلی‌اتیلن است که از محلول ۱٪ امولسیون آبی یا استئارات بر روی سطح HEC اسپری می‌گردد. این پوشش‌ها با ضخامت ۵۰ نانومتر، بر روی شیشه‌ای با دمای تقریبی ۱۳۵-۱۶۵ °C لایه نشانی می‌گرددند. سپس شیشه به منظور خارج شدن تنفس، عملیات حرارتی (آنیل) می‌شود. این دما بحرانی است و اگر بالاتر باشد پوشش به شکل فیلم آبکافت در می‌آید و بر روی بطری

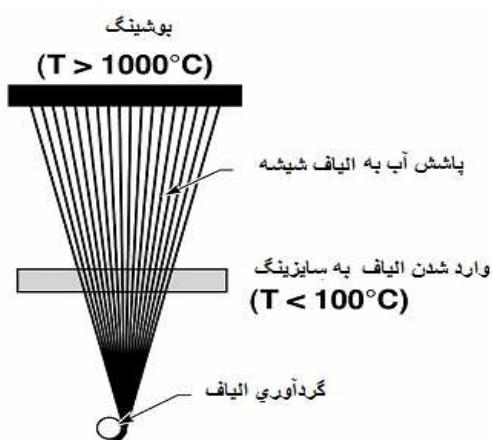
¹ Hot-End coating

² Cold-End coating

مقاله

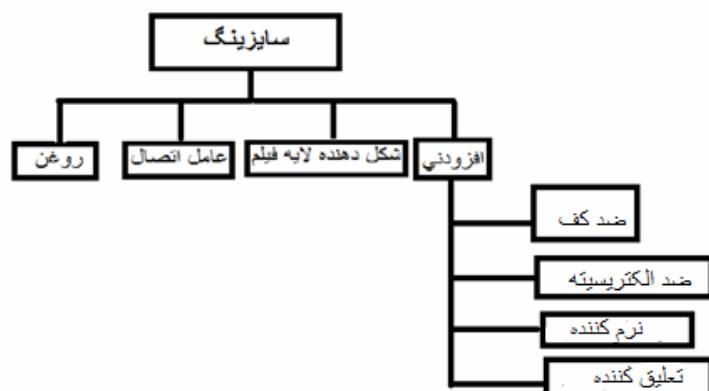
عهده دارد و علاوه بر محلول‌سازی، الیاف داغ را سرد می‌کند و بستر حضور اجزای بسیار ریز در سطوح وسیع‌تر را فراهم می‌نماید. آب به آسانی سطح شیشه را تر کرده، امکان حضور سایزینگ بر روی شیشه را می‌دهد و مانند روغن موجب کاهش تماس بین دو الیاف می‌شود. اجزای جامد سایزینگ به شکل فیلم در می‌آید و همانند یک عامل اتصال، چسبندگی بین الیاف را زمینه کامپوزیت را فراهم می‌کند. روغن موجود در سایزینگ از نوع کاتیونی و یا آئیونی بوده و موجب مقاومت در برابر سایش می‌شود. افزودنی‌های دیگر هم چون ضد الکتریسیته، تعلیق‌کننده‌ها، عوامل ترکننده، مواد ضدآکسید و غیره برای بهبود خواص به سایزینگ اضافه می‌شوند. زمانی که امولسیون ایجاد می‌شود، اجزای با وزن مولکولی بالا و دیگر اجزای نامحلول در آب رسوب می‌کند و به شکل فیلم در می‌آید. روغن‌های کاتیونی روی سطح شیشه جذب شده و شکسته شدن الیاف را کاهش می‌دهد. روغن‌های آئیونی شیشه به مواد فعال سطح عمل می‌کند و سطح نخها و الیاف را نرم کرده و پوشش نرمی را شکل می‌دهد. برای رسیدن به خواص مطلوب، واکنش‌های شیمیایی که در تشکیل الیاف اتفاق می‌افتد و نیز مراحل رسوب کردن پوشش، خشک کردن و مراحل دیگر ساخت بایستی به طور کامل و دقیق صورت گیرد. امروزه سایزینگ‌های جدیدی از جنس محلول‌های غیرآلی در حال تولید و بررسی هستند که خواص را بهبود می‌بخشند و بازده پوشش را افزایش می‌دهند [۱۶، ۱۷]. در صورت تماس الیاف بدون سایزینگ با یکدیگر، ساییده شده و این سایش می‌تواند منجر به ظهور نقص‌های سطحی و در نتیجه افت قابل توجه در استحکام گردد. استحکام الیاف شیشه در مراحل اولیه تولید بالاتر از 3450 MPa است، اما صدمات سطحی ناشی از سایش الیاف با یکدیگر و یا سایش الیاف با تجهیزات موجود در فرآیند تولید، مقدار واقعی استحکام را به حدود $1720-2076 \text{ MPa}$ کاهش می‌دهد. به همین دلیل قبل از آن که الیاف در کنار هم قرار بگیرد به آن سایزینگ زده می‌شود. فرمولاسیون سایزینگ‌های الیاف شیشه با تمام گستردگی، شامل اصول فرمولاسیون مشابهی است که در نمودار شکل ۴ به اختصار عنوان گردیده است. [۱۷].

ساخت سازه کامپوزیتی می‌باشد. به عبارت دیگر، این مرحله نه تنها در فرآیند تولید اهمیت ویژه‌ای دارد، بلکه نقش بسیار مهمی در تعیین ویژگی‌های مکانیکی الیاف ایفا می‌کند. الیاف شیشه را می‌دهد و حاصل از کوره مذاب، بسیار ساینده و مستعد به خوردگی هستند و می‌باشد از مجاورت با سایر الیاف حاضر در همسایگی خود محافظت شود. بدون اعمال سایزینگ چیزی به جز توده جریان مذاب در دست نخواهد بود [۱۶]. الیاف شیشه‌ای کاربردهای مختلفی دارند و در اشکال گوناگون مانند بافته شده، صفحه‌ای، به شکل عایق و غیره به کار می‌روند. کاربرد اصلی این الیاف به عنوان یکی از اجزای کامپوزیت و با عنوان الیاف شیشه می‌باشد. الیاف شیشه‌ای نیز نیاز به سایزینگ دارند. شکل ۳ مراحل ساخت الیاف شیشه به همراه مرحله سایزینگ را نشان می‌دهد [۱۶].



شکل ۳- تصویر فرآیند کشیدن و پوشش دهنده الیاف شیشه‌ای [۱۶].

گستره وسیعی از محصولات با به کاربردن بیش از ۱۰۰ نوع ترکیب سایزینگ تولید می‌گردد و سایزینگ در آن‌ها حاوی ۲ تا ۱۰ جزء است. همه سایزینگ‌ها ۰/۰۵٪ الی ۱۰٪ جامد دارند. آب نقش اساسی را در سایزینگ به



شکل ۴- نمودار فرمولاسیون سایزینگ [۱۲].

تشکیل این فیلم دو مزیت دارد: اول این که مقدار یکسانی از آب سطح بزرگتری را خیس می‌کند. این عمل به طور طبیعی راندمان تمیزکاری را در مقایسه با سطح شیشه‌های معمولی بهبود می‌بخشد. دوم این که هیچ قطره آبی بعد از باران باقی نماند و فیلم آب جریان می‌یابد. بدین ترتیب شیشه سریع‌تر خشک شده و هیچ اثری از لکه باران روی شیشه به جا نمی‌ماند. سازوکار خودتمیزشوندگی پوشش بدین صورت می‌باشد که تیتانیا یک ماده نیمه‌هادی است که باند نسبتاً وسیع $\frac{3}{2}$ الکترون ولت دارد. وقتی یک پرتو نور با انرژی مساوی یا بالاتر از $\frac{3}{2}$ الکترون ولت به آن بتابد، الکترون از باند طرفیت خارج شده و به باند هدایت می‌رود. بدین ترتیب یک حفره در باند طرفیت و یک الکترون در باند هدایت ایجاد خواهد شد. در نتیجه این عمل یک چفت الکترون - حفره به وجود می‌آید. یون‌های هیدروکسیل در داخل حفره می‌افتد و منجر به تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود که از عوامل اکسیداسیون بسیار قوی می‌باشد. وقتی که تله‌ها برای الکترون‌ها، گونه‌های اکسیزنی باشند، منجر به تشکیل گونه‌های سوپر اکسیدی O_2^- می‌شوند که عوامل کاهنده قوی هستند. تولید این عوامل کاهنده و اکسیدکننده قوی سبب می‌شوند تا ماده آلتی به H_2O یا CO_2 تبدیل شود. بدین ترتیب قدرت چسبندگی ماده آلتی روی سطح شیشه کم شده و محصولات تولیدی حاصل از واکنش چربی‌ها با پوشش، در اثر وزش باد یا بارش آب باران از سطح جدا می‌شوند [۲۱].

در محیط‌هایی که میزان نور و پرتو فرابنفش (UV) برای فعال شدن خاصیت کاتالیزوری کافی نباشد، انرژی برای خارج کردن الکترون‌های باند طرفیت تیتانیا کم است. برای رفع این مسئله یک راه مناسب برای کاهش باند ممنوعه تیتانیا واردکردن یون‌های فلزی به تیتانیا است. به دنبال این کار خاصیت فتوکاتالیزور نوری، ضدبakterی و خودتمیزشوندگی تا حد زیادی بهبود می‌یابد [۲۲].

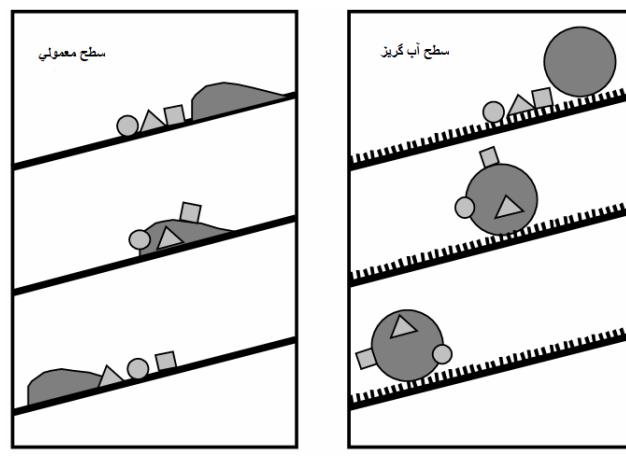
۴-۲- شیشه‌های خود تمیزشونده

شیشه‌های خودتمیزشونده (فتوکاتالیتی + آب‌دستی) از سال ۲۰۰۲ در دسترس بوده و هر روز نیاز و تقاضا برای استفاده از آن‌ها افزایش می‌یابد. برای عمل خودتمیزشوندگی این شیشه‌ها نور فرابنفش (UV) به عنوان یک پیش شرط لازم است. بنابراین شیشه‌ها را می‌توان تنها برای سطوح خارجی به کار برد. با اعمال پوشش خاص (اکسیدتیانیم) و به کارگیری فرابنفش (UV) که در بخشی از نور خورشید وجود دارد، تشکیل اکسیژن فعال بر روی سطح شیشه تسریع می‌گردد [۱۸]. در ساخت این شیشه‌ها، لیزرهای فتوکاتالیتی روی نوارهای شیشه‌ای داغ در دمای بالای $600^{\circ}C$ پاشیده می‌شوند. این فرآیند پوشش‌دهی پیرولیز^۱ نامیده می‌شود. پوشش‌های فتوکاتالیتی بسیار پایدارند و نیاز به تجدید و بازسازی دوباره ندارند. پوشش‌هایی با ضخامت ۴۰ نانومتر را می‌توان به روش CVD در این شیشه‌ها اعمال نمود [۱۹]. سازوکار عملکرد این شیشه‌ها آب دستی یا آب‌گریزی^۲ است. در روش آب‌گریزی با به کار بردن پوشش‌های خاص، امکان افزایش کشش سطحی شیشه وجود دارد. در این حالت به راحتی می‌توان اثر آب‌گریزی را مشاهده کرد، یعنی آب دفع شده و به شکل دانه‌هایی جریان می‌یابد. عمل تمیزکنندگی این پوشش‌ها به این علت است که نه تنها آب، بلکه لکه چربی‌ها و آلودگی‌ها نیز قادر به چسبیدن به سطح نبوده و همین امر باعث می‌شود که اگر بر روی سطح آب ریخته شود یا بعدها باران بیارد، سطح شسته شود (لکه چربی‌ها دفع شده و سطح به راحتی تمیز می‌شود). سازوکار عملکرد این شیشه‌ها در شکل ۵ آمده است [۲۰].

در سازوکار آب‌دستی کشش سطحی کم شده و به همین دلیل قطرات آب بر روی سطح پخش گردیده و یک فیلم آب بر روی سطح تشکیل می‌شود.

¹ Pyrolysis

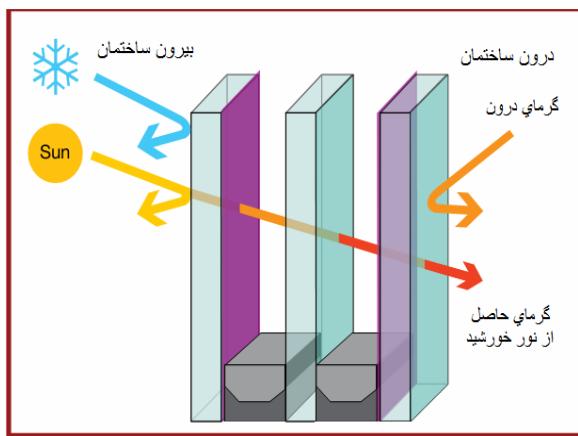
² Hydrophilic



شکل ۵- مقایسه شیشه معمولی با شیشه‌های پوشش‌دار با عملکرد آب‌گریزی [۲۰].

مقاله

مطلوب پوشش، دمای انتقال شیشه بایستی با شیمی لایه نشانی پوشش سازگاری داشته باشد و به دقت کنترل گردد [۱، ۳]. فرآیندهای پوشش‌دهی اغلب به صرف انرژی بالایی دارد و به همین دلیل اتفاق انرژی و مساله محیط زیست در آن‌ها مطرح است. به عنوان مثال در لایه نشانی شیشه‌های مسطح در بیشتر مواقع روش لایه نشانی CVD با بازدهی در حدود ۷۵٪/۸۰ به کار می‌رود. بنابراین ۲۵٪-۲۰ احتمال دارد که این روش مناسب نباشد و بایستی شیشه مجدد ذوب گردد که این کار هزینه‌های بالایی را در بر خواهد داشت [۱].



شکل ۶- نمونه‌ای از عملکرد شیشه‌های کم گسیل [۲۲].

روش‌های پوشش‌دهی شیشه، شامل روش‌های مرسمون لایه نشانی رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD)^۵ و روش کندوپاش، سل ژل، EPD و غیره است. روش کندوپاش در ساخت لایه‌های نازک کاربرد دارد. در این فرآیند، با استفاده از ذراتی پرانرژی (۱۰۰۰-۵۰۰ الکترون ولت) سطح هدف بمباران می‌شود. در نتیجه برخورد ذرات پر انرژی به هدف، یک و یا تعداد بیشتری از اتم‌های هدف به بیرون پرتاب می‌شود. این روش برای ایجاد پوشش و تولید نانو لایه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. کاتد به ولتاژ منفی متصل شده و از جنس ماده پوشش‌دهنده انتخاب می‌شود. آند که در واقع زیر پایه پوشش است می‌تواند به صورت صاف، زاویدار یا شناور قرار گیرد. گاز و یا مخلوطی از گازهای مختلف با فشاری از چند میلی تور تا چند صد میلی تور، از طریق شیرهای ویژه‌ای به صورت کنترل شده وارد محفظه کندوپاش می‌شوند. متدالوئرن گاز مورد استفاده برای محفظه کندوپاش آرگون است. زیرا نسبت به سایر مواد کندوپاش شده، ضریب نشر ثانویه بزرگ‌تر دارد. می‌توان از گازهای نجیب دیگر مانند هلیوم و یا نيون نیز برای این منظور استفاده کرد. استفاده از گازهای راسکتر در فرآیند کندوپاش می‌تواند مشکلات مربوط به استوکیومتری را در کندوپاش واکنشی یا کندوپاش ترکیبات مختلف کاهش دهد. در این صورت گازهای O₂ و N₂ با نسبت‌های مشخص نسبت به گاز خنثی وارد محفظه کندوپاش می‌شوند. فرآیند کندوپاش با توجه به پدیده‌های زیر درک می‌شود:

⁵ Chemical Vapor Deposition

۲-۵- شیشه‌های کم گسیل با پوشش نانویی جهت کاهش مصرف انرژی

امروزه در کنار بحث عایق‌کاری حرارتی در بخش‌های مختلف ساختمان، استفاده از پنجره‌های دوجداره تاکید می‌گردد. استفاده از شیشه با نشر پایین^۱ در یکی از جدارهای پنجره دوجداره یا شیشه‌های طلقی^۲ موجب کاهش چشم‌گیری در تبادل انرژی ساختمان با فضای بیرون می‌شود. در این راستا می‌توان با استفاده از روکش‌های نانویی بر روی شیشه پنجره‌ها، آنها را در خاصیت عایقی و کنترل تبادل حرارتی بهینه کرد و اصطلاحاً به آنها خاصیت کم گسیلی اضافه کرد. در این صورت نقش آن‌ها در کاهش مصرف انرژی غیرقابل انکار خواهد بود. پوشش نانویی در شیشه با نشر پایین، اجازه عبور بخش مرئی طیف نور خورشید را می‌دهد اما طیف حرارتی (امواج زیر قرمز) و امواج مضر (فرابنفش) را منعکس و جدا می‌کند. این شیشه‌ها انتقال حرارت ناشی از اختلاف دما که ترکیبی از پدیده‌های هدایت، جابجایی و تابش است، به مقدار زیادی کاهش می‌دهد و همچنین انتقال حرارت تابشی (کسب انرژی خورشید) را تحت کنترل دارد [۲۲]. پوشش در این شیشه‌ها به طور متوسط از شش لایه تشکیل شده که در موارد ویژه ممکن است تعداد و خواص لایه‌ها تعییر کند. لایه آستر دارای پوشش سیلیکونی است و با خاصیت نچسب بودن موجب می‌گردد که قبل از شروع فرآیند نصب، جداسازی به راحتی صورت گیرد. لایه چسب، جاذب پرتو فرابنفش است و علاوه بر این، با سازوکارهای متفاوت (پیوندهای شیمیایی، مکانیکی و نفوذ) به شیشه می‌چسبد. لایه رنگی به کمک لایه چسب، تا ۹۹٪ از ورود پرتو فرابنفش جلوگیری می‌کند. لایه پوشش فلزی دارای قابلیت دفع پرتو حرارت‌زاخ خورشید (زیر قرمز)، با حفظ شفافیت شیشه است. این لایه عموماً از جنس اکسید فلزی است که مانع انتقال گرما می‌شود. لایه شفاف از جنس پلی استر تقویت شده است و خواص فیزیکی- مکانیکی محصول مانند استحکام کششی را بهبود می‌بخشد. پوشش ضدخش نیز از جنس اکریلیک است و در مقابل مواد و لوازم پاک کننده رایج، عملکرد ضد خش دارد. در نسل جدیدتر شیشه‌های کم گسیل، این کاربرد با استفاده از نانوذرات سرامیکی در فیلم‌های پوشش‌دهنده شیشه ایجاد می‌شود. با استفاده از این فیلم‌ها بر روی شیشه ساختمان‌ها، می‌توان در مصرف انرژی صرفه جویی کرد و از ورود پرتو مضر فرابنفش نیز جلوگیری نمود (شکل ۶).^۳

۳- فرآیند پوشش‌دهی شیشه‌ها

پوشش‌دهی یک بخش اصلی در ساخت شیشه است و تنها در مرحله آخر به کار نمی‌رود. بنابراین برای آن فرآیند ساخت در نظر گرفته می‌شود و این مرحله بر تمامی مراحل تأثیر خواهد گذاشت. در مراحل ساخت دمای انتقال شیشه^۴ (Tg) و سرعت اتصال و نشستن پوشش حائز اهمیت است. در روش‌های لایه نشانی پوشش مانند کندوپاش،^۵ میران تمیز بودن سطح و امکان تولید مجدد محصول اهمیت دارد. برای رسیدن به خواص

¹ Low-Emission

² Laminate

³ Glass transition

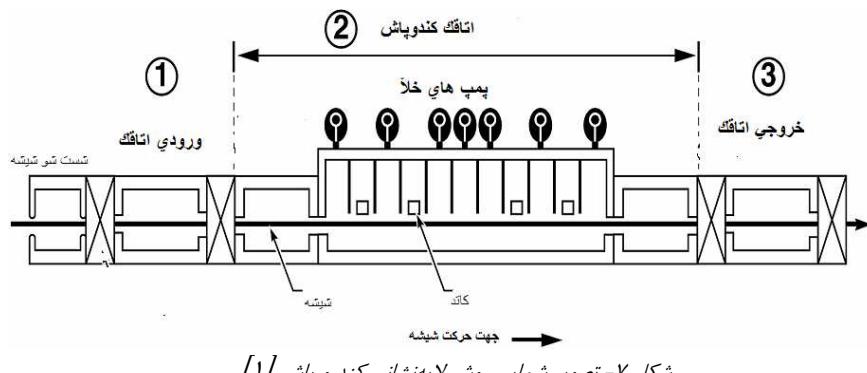
⁴ Sputtering

اختلاف دما به سرعت سرد شده و پوشش نانوساختار را شکل می‌دهد [۲۳]. روش دیگر پوشش‌دهی، روش سل-ژل می‌باشد و بیشتر در زمینه نانوپوشش‌ها مطرح است. در این روش از اصول محلول‌سازی و رسوب‌دهی جامدات در مایعات، با استفاده از تغییر متغیرهایی مثل دما استفاده شده و محصولاتی مثل پوشش و پودر تولید می‌شود. برای این کار ابتدا از ماده مناسب برای پوشش‌دهی، یک محلول تهیه شده و سپس با حرارت دادن محلول، یک ماده ژلاتینی به دست می‌آید. با ادامه حرارت دادن، مواد معلق در محلول روی ماده پذیرنده پوشش رسوب داده می‌شود. این رسوب می‌تواند به صورت یک لایه پیوسته باشد که در آن صورت یک لایه نانومتری تشکیل می‌شود. اگر ضخامت لایه از ۱۰۰ نانومتر بیشتر باشد، به علت این که از ذرات نانومتری تشکیل شده است، یک لایه نانوساختار ایجاد می‌گردد. اما باید دقت کرد که دما و سرعت حرارت‌دهی و غیره ممکن است باعث شود که به جای یک لایه پیوسته، مجموعه‌ای از ذرات تشکیل دهنده لایه به صورت پودر تشکیل شود. باید یادآور شد که پوشش‌هایی که از این روش تولید می‌شوند دارای تخلخل‌هایی هستند که خواص آنها را تضعیف می‌کند [۲۴]. روش نشت کتروفورتیک یکی دیگر از روش‌های جدید و ارزان پوشش‌دهی است. سازوکار نشت کتروفورتیک^۱ حرکت ذرات باردار در سوپرسانیون در اثر میدان الکتریکی و نشت آنها بر الکترود مناسب است. روش نشت کتروفورتیک (EPD) دارای کاربردهای فراوان و جدیدی در ساخت مواد سرامیکی پیشرفته و پوشش‌هاست، و در صنعت و تحقیقات دانشگاهی مورد توجه قرار گرفته است.

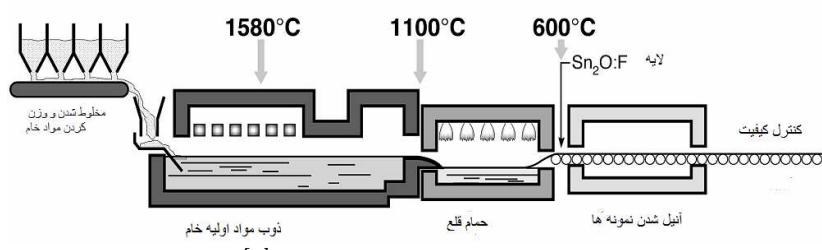
^۱ Electrophoretic depositio

یون‌های مثبت که از یونیزاسیون گاز توسط تخلیه الکتریکی، ایجاد شده‌اند، به سطح هدف برخورد کرده و از طریق انتقال انرژی و اندازه حرکت، اتم‌هایی را از هدف جدا می‌کنند. این اتم‌ها با مقادیر مشخصی از انرژی هدف را ترک می‌کنند و روی زیرپایه تجمع می‌یابند و در نتیجه یک لایه نازک ایجاد می‌شود. در شکل ۷ این روش نشان داده شده است [۱، ۳]. این روش توانایی تولید پوشش‌هایی از جنس فلز خالص یا حاوی اجزای فلزی (نیتریدی، اکسیدی ...) را دارد و از لحاظ عدم تابش‌دهی پرتوهای فرابنفش (UV) و زیر قرمز (IR) مطلوب می‌باشد. روش دیگر، CVD، روش پوشش‌دهی مستقیم شیشه داغ است و امکان آن را دارد که شیشه زمانی که در روی خط تولید است، پوشش‌دهی گردد. در این روش پیش‌ماده (مایع یا گاز) در راکتور تبخیر شده و به شکل فیلم رشد پیدا می‌کند. اولین پوشش با این روش، SnO_2 ، با استفاده از مواد آلی، SnCl_2 و اکسیژن تولید شده است. فرآیند CVD ارزان و سریع بوده و کنترل دما در آن راحت‌تر است. این روش نسبت به نوع کندوپاش، پوشش‌های قوتی تری تولید می‌کند که به دلیل دمای لایه نشانی بالاتر این روش است (700°C - 600°C). همین امر موجب اتصالات محکم‌تری می‌شود. این پوشش‌ها در طول مدت ۱-۱/۵ ثانیه اعمال می‌گردد ولی عمق سطحی که در این روش پوشش‌دهی می‌شود از روش کندوپاش کمتر است [۳]. در شکل ۸ فرآیند CVD برای پوشش اپتیکی SnO_2 را می‌توان مشاهده کرد.

روش دیگر روش پاشش حرارتی است. در این روش از پودر برای تولید پوشش استفاده می‌شود. پودر با قدرت به سمت قطعه مورد نظر پاشیده می‌شود و در مسیر پاشش، پرتو لیزر قرار داده شده است. پرتو لیزر با سرعت و قدرت زیاد محیط را گرم کرده و باعث می‌شود پودر در مسیر به صورت مذاب درآید. وقتی پودر با سطح تماس پیدا می‌کند، به علت



شکل ۷- تصویر شمایی روش لا یه‌نشانی کند و پاش [۱].



شکل ۸- تصویر شمایی روش لا یه‌نشانی CVD [۱].

مقاله

۴- نتیجه‌گیری

امروزه با پیشرفت فناوری و پوشش دادن لایه‌های بسیار نازک بر روی شیشه با استفاده از تجهیزات بسیار پیشرفته، شیشه‌هایی تولید می‌گردد که تا حد زیادی کاستی‌های شیشه معمولی در زمینه‌های گوناگون را ندارند و موجب استفاده از شیشه‌ها در کاربردهای پیشرفته شده است. علاوه بر این استفاده از پوشش در بسیاری از کاربردها نظیر بطری‌ها، موجب کاهش هزینه و عملکرد بهتر شیشه‌ها شده است. هم چنین به کارگیری پوشش در الیاف شیشه موجب بهبود خواص مکانیکی و ممانعت از چسبندگی الیاف به هم می‌گردد. در بعضی از کاربردها نظیر شیشه‌های خودتمیزشونده و کم گسیل به کارگیری پوشش بر شیشه موجب دگرگونی کاربرد آن شده است و عملکرد منحصر به فردی را به آن‌ها داده است. در میان روش‌های موجود در پوشش‌دهی روش‌های EPD و سل ژل به تازگی مورد توجه قرار گرفته‌اند که از ویژگی قیمت مناسب و کیفیت بالاتر پوشش‌دهی برخوردار است.

دو دلیل اصلی برای پیشرفت EPD، قابلیت استفاده از مواد و ترکیبات مختلف و نیز هزینه پایین مورد نیاز برای ساخت تجهیزات و ابزار آن است. در مقایسه با سایر روش‌ها، فرآیند EPD بسیار گوناگون بوده و به آسانی می‌تواند برای کاربردهای خاص اصلاح شود. برای مثال نشست می‌تواند به صورت مسطح، استوانه‌ای یا سایر اشکال توسط اندازی تغییر در محل و طراحی الکترودها حاصل شود، به ویژه در هنگام استفاده از فرآیند تر در EPD، به آسانی می‌توان ضخامت و ریخت‌شناسی فیلم نشست داده شده را از طریق تنظیم زمان نشست و پتانسیل اعمالی کنترل نمود. دو نوع نشست الکتروفورتیک بسته به تشکیل نشست بر سطح دو الکترود کاتد و آند وجود دارد که به ترتیب نشست الکتروفورتیکی کاتدی و آندی نامیده می‌شود. [۲۵]

۵- مراجع

۱. R. J. Mccurdy, C. Mckown, E. Atochem, "Coatings on glass", Technology Roadmap Workshop, Sandia National Laboratories Livermore, California, pp1-20, **2000**.
۲. H. K. Pulker, H. Schmidt, "Hand book of Coatings on Glass", Chem. Rev. 99, 304, **1998**.
۳. B. Larsson, "Coatings on floatglass", J. Non-cryst 10, 1-43, **2006**.
۴. G. E. Sakoske, "Functional glass coatings, IMI international workshop on scientific challenges of new functionalities in glass", **2007**.
۵. W. Bayer, J. Hupkes, "Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics", J. Non-Cryst. Solids, 95, 1671-1677, **2007**.
۶. G. Bräuer, "Large area glass coating", J. Surface and Coatings Technology, 8, 358-365, **1999**.
۷. J. Deubener, G. Helsch, A. Moiseev, "Glasses for solar energy conversion systems", J. European Ceramic Society 17, 29, **2009**.
۸. Troy Bedinghaus, "Anti-reflective coating", <http://vision.about.com>, **2009**.
۹. م. حسینی, "پوشش‌های ضدانعکاس", <http://macmol.ir/news/1387/11>, **۱۳۸۷** مهر.
۱۰. G. E. Sakoske, "Function and Production of Coatings on Architectural Glass", Leybold Optics GmbH, Alzenau, Germany, 11, **1999**.
۱۱. ش. موسی خانی، ع. ا. صباغ الوانی، ع. ا. سرابی، س. کیانی، ح. سامعی، "سل‌های مختلف سلول‌های خورشیدی و روش‌های بهبود بازدهی"، مطالعات در دنیای رنگ، جلد دوم، شماره اول، صفحات ۶۲-۵۱، **۱۳۹۱**.
۱۲. ف. نیک انجام، "بررسی پوشش‌های اکسیدی اپتیکی با کاربرد در سلول‌های خورشیدی"، کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، **۱۳۸۲**.
۱۳. ح. معتمدی، "پوشش‌های نانوساختار با تأکید بر ترکیبات کاربیدی", کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، **۱۳۸۵**.
۱۴. S. R. Schmid, A. F. Toussaint, "Hand book of Optical Fiber Coatings", chapter 4, **2003**.
۱۵. ع. حسینی، "فرآیند تولید الیاف شیشه"، صنعت شیشه فلت، <http://float-glass.blogfa.com>, **۱۳۹۱**.
۱۶. L. Holland, "The Properties of Glass Surfaces", Chapman & Hall, London, **1964**.
۱۷. R. Glang, L. I. Maissel, R. Glang (Eds), "Handbook of Thin Film Technology", Chapter 1, McGraw-Hill, New York, 98, **1970**.
۱۸. Piispanen, Minna, Hupa, Leena, "Comparison of self-cleaning properties of three titania coatings on float glass", J. Applied Surface Science 3, 1126-1131, **2011**.
۱۹. Lie-Miao, Li Fen Seo, "Sakae Tanemura, cost effective nano porous SiO₂-TiO₂ coating on glass substrate with substrates with antireflective and self-cleaning properties", J. Applied energy .5, 46-58, **2012**.
۲۰. M. Estonia, Lithuania, "Impact of Solar Control Glazing on energy and CO₂ savings in Europe" www.glassforeurope.com, 12 July **2008**.
۲۱. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications", J. Applied Surface Science.4, 32-34, **1999**.
۲۲. R. Benedix, F. Dehn, J. Quaas, M. Orgass, "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials", J. Applied energy.42, 378, **1994**.
۲۳. E. saghyre, "Low-E Insulating glass for Energy efficient buildings", www.glassforeurope.com, 30 May **2009**.
۲۴. ع. فلاحتی، "فرآیند سل ژل برای پوشش‌دهی نانو و تهیه نانو", <http://www.irsme.ir/usersblog/1615.html>, **۱۳۹۱** شهریور.
۲۵. ا. طایف، "مروری بر تکنیک نشست الکتروفورتیک و پارامترهای مؤثر بر آن", <http://ta3oraya.blogfa.com/post/1008>, **۱۳۹۱**.