

Wpływ temperatury i wilgotności na właściwości spektrofotometryczne szkieł z powłokami

MGR INŻ. AGNIESZKA MARCZEWSKA, MGR INŻ. ANNA BALON-WRÓBEL,
DR. INŻ. MAGDA KOSMAL

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH
ODDZIAŁ SZKŁA I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH W KRAKOWIE
ZAKŁAD TECHNOLOGII SZKŁA

1. WPROWADZENIE – charakterystyka i rola cienkich powłok nanoszonych na powierzchnię szkła

Poprawę funkcjonalności szkieł budowlanych do przeszkleń zewnętrznych, szkieł opakowaniowych, gospodarczych i optycznych można osiągnąć dzięki modyfikacji powierzchni szkła poprzez nanoszenie cienkich powłok. Mogą to być warstwy metaliczne, lub z tlenków metali, a także amorficzne nieorganiczne lub modyfikowane związkami organicznymi [1] o różnych składach chemicznych i właściwościach. Obecnie na powierzchnię szkła nanoszone są różne rodzaje powłok o określonych funkcjach użytkowych. Są to cienkie warstwy wykazujące właściwości [2–12]:

- **niskoemisyjne** – zapobiegające stratom ciepła poprzez emisję promieniowania podczerwonego na zewnątrz,
- **antyrefleksyjne (zmniejszające odbicie)**, stosowane np. w kolektorach słonecznych, powodujące maksymalne wykorzystanie energii świetlnej lub wyeliminowanie efektów związanych z odbiciem światła,
- **absorpcji selektywnej**, stosowane w celu wyeliminowania pewnej długości fali światła ze spektrum np. pochłaniające ultrafiolet,
- **przewodzenia prądu elektrycznego**, stosowane w przemyśle elektronicznym,
- **bariery dyfuzji sodu** (powłoki specjalne), stosowane jako warstwa pośrednia pomiędzy szkłem a powłoką przewodzącą prąd elektryczny w celu zmniejszenia dyfuzji sodu ze szkła do tlenu cyny, co jest spowodowane procesem degradacji powłoki elektroprowadzącej w czasie,
- **hydrofobowe**, charakteryzujące się brakiem zwilżania przez wodę, stosowane m.in. na szybach samochodowych,
- **hydrofilowe antymgielne**, których działanie polega na wchłanianiu pary wodnej do wnętrza warstwy bez utraty przejrzystości, stosowane m.in. na szybach samochodowych,
- **elektrochromowe**, których działanie polega na zmianie transmisji warstwy pod wpływem przyłożonego napięcia, stosowane w oszkleniach budowlanych, a także w szybach samochodowych,
- **katalityczne (powłoki samoczyszczące)**, powodujące zmniejszenie przylegania kurzu i usuwanie zanieczyszczeń organicznych,
- **dekoracyjne**, stosowane do zdobienia wyrobów szklanych.

SŁOWA KLUCZOWE

szkło powłokowe, oszklenia budowlane, właściwości spektrofotometryczne, proces starzenia, degradacja powierzchni

KEYWORDS

coated glass, construction glazing, spectrophotometric properties, aging process, degradation of surface

Agnieszka Marczevska



Asystent w Zakładzie Technologii Szkła Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych Oddziału Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie; absolwentka Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki; zajmuje się badaniami

właściwości fizycznych szkieł; zainteresowania naukowe to m.in. szkła dla transmisji w bliskiej podczerwieni.

e-mail: a.marczevska@icimb.pl

STRESZCZENIE

W artykule omówiono charakterystykę i rolę powłok stosowanych w oszkleniach budowlanych. Przedstawiono warunki starzeniowe, którym poddano szkło z powłoką przeciw-słoneczną. Wyznaczono parametry świetlne i energetyczne szkła powłokowego nie poddanego działaniu wysokiej i niskiej temperatury i wilgotności, oraz po procesie starzenia. Porównano otrzymane charakterystyki spektrofotometryczne szkła powłokowego przed i po działaniu czynników symulujących przyspieszone starzenie. Określono pierwiastkowy skład chemiczny powierzchni szkła powłokowego przed i po starzeniu metodą mikroskopii skaningowej. Dokonano analizy otrzymanych wyników, oraz oceny stopnia degradacji powłoki po działaniu wysokiej i niskiej temperatury i wilgotności.

SUMMARY

Influence of temperature and humidity on the spectrophotometric properties of the coated glasses

The article discusses the characteristics and role of the coatings used in construction glazing. The conditions aging which were subjected to antireflection coating glass were presented. The light and energy parameters of coating glass that were not exposed to high and low temperature and humidity and coating after aging were determined. The obtained spectrophotometric characteristics of coating glass before and after aging were compared. Elemental composition of the coating surface of the glass before and after aging by scanning microscopy method was determined. The analysis of the results and assess the degree of degradation of coatings after exposure to high and low temperature and humidity was performed.

Powłoki te w skali przemysłowej wykonuje się najczęściej technikami próżniowymi, choć rosnący udział ma tu też technika zol-żel [6, 13]. Szczególną rolę pełnią cienkie warstwy nanoszone na szkło płaskie przeznaczone do zastosowań w budownictwie. Ważnym kierunkiem rozwoju w tym zakresie jest bowiem dążenie do nadawania oszkleniom budowlanym dodatkowych funkcji umożliwiających poprawę ich efektywności przeciwsłonecznej i izolacyjności termicznej. Architekci stawiają coraz wyższe wymagania producentom szkła płaskiego. Spektrum niezbędnych właściwości, jakie powinny charakteryzować nowoczesne szyby zespolone, jest bardzo szerokie i uzależnione w dużym stopniu od zastosowania budynku. Stosowanie nanomateriałów na powierzchni szkła łączy w sobie wiele zalet, z których warto wymienić szczególnie właściwości w zakresie przepuszczalności i odbicia, poprawę estetyki, odporność na korozję, własności hydrofobowe. Celem współczesnego budownictwa jest poprawa komfortu użytkowników pomieszczeń przy jednoczesnym ograniczeniu strat ciepła, dlatego też prace badawcze podejmowane w tym zakresie zmierzają w kierunku sterowania przepuszczalnością i odbiciem światła oraz przepuszczalnością energii promieniowania słonecznego. Każda ilość zatrzymanego ciepła daje wymierne korzyści ekonomiczne. Znajduje to odzwierciedlenie w modyfikacjach powierzchni szkła płaskiego poprzez nakładanie powłok o właściwościach pozwalających na uzyskanie założonych parametrów [13–17].

Dynamiczny rozwój oraz tendencje panujące w budownictwie, polegające na stosowaniu dużych powierzchni przeszklonych, spowodowały opracowanie powłok ograniczających transport ciepła do pomieszczenia bez zbyt dużego ograniczenia widoczności. Do wymagań, jakie powinny spełnić duże oszklenia, należy przede wszystkim optymalizacja uzyskiwanej energii słonecznej polegająca na zatrzymaniu ciepła zimą i eliminacji przegrzania latem. Właściwości te można osiągnąć, stosując wielofunkcyjne powłoki antyrefleksyjne [4], przeciwsłoneczne [13, 16–17], o niskiej emisyjności [18, 20], czy absorbujące UV [3] i umieszczając je wewnątrz pakietów szyb zespolonych.

Utrata ciepła z przestrzeni ogrzewanej przez przeszklenie odbywa się poprzez promieniowanie i przewodzenie. Straty przewodzenia ogranicza się np. przez zastosowanie wypełnienia argonowego (lub innego gazu o niskiej przewodności cieplnej), straty promieniowania częściowo ogranicza również zastosowanie powłoki „solar-control”. Takie warstwy są obecnie często stosowane w szklach do przeszkleń architektonicznych. W krajach o ciepłym klimacie stosuje się je do obniżania ilości energii dostarczonej do pomieszczenia przez słońce [15], a w krajach o zimnym klimacie do zatrzymywania ciepła w pomieszczeniu. W układzie bez powłoki przechodzi do pomieszczenia ok. 73% energii promieniowania słonecznego, a zastosowanie szyb z powłokami „solar-control” powoduje ograniczenie ilości dostarczonej energii do ok. 40% [3]. Wyróżnia się tu szyby z powłokami „miękkimi” i „twardymi”. Powłoki „miękkie” wrażliwe na działanie czynników atmosferycznych i mechanicznych montowane są po wewnętrznej stronie pakietu szybowego. Powłoki twarde mogą być stosowane na powierzchni zewnętrznej pakietu. Zwykle układy są wielowarstwowe [13], a zadaniem dodatkowych warstw jest skorygowanie charakterystyki optycznej i/lub zabezpieczenie przed uszkodzeniami mechanicznymi, a także zwiększenie transmisji w zakresie widzialnym.

Ilość ciepła wypromieniowana na zewnątrz zależy od własności emisyjnych szkła. Obniżenie emisji można uzyskać przez pokrycie szkła powłoką z materiału o możliwie niskiej emisyjności. Do takich materiałów należy np. glin czy srebro [14, 19, 21]. Srebro, jako jeden z podstawowych składników takich powłok, jest zwykle łączone z innymi metalami – takimi jak cynk [1], cyna czy ind.

Szkło powłokowe stosowane jest wewnątrz pakietów szybowych i w związku z tym nie powinno więc być narażone na działanie czynników środowiskowych. Może jednak zaistnieć sytuacja, że

na powierzchnię szkła oddziaływać będzie temperatura i wilgotność o zmiennych wartościach przed lub podczas montażu szyb zespolonych. Zdarzenia takie mogą mieć miejsce, kiedy szkło powłokowe nie jest przechowywane w należytych warunkach (zbyt niska lub wysoka temperatura i duża wilgotność). Czynniki te mogą również oddziaływać na powłokę, która „zamknięta” jest w nieszczelnej szybie zespolonej. Przegląd doniesień literaturowych wskazuje, że badania cienkich powłok stosowanych na szkło budowlane koncentrują się najczęściej na ich właściwościach świetlnych i energetycznych [5–8, 13–15, 17]. Wciąż jednak brak jest ważnych wiadomości dotyczących zmniejszenia efektywności tych warstw spowodowanych ich starzeniem pod wpływem działania wilgotności oraz zarówno wysokiej, jak i niskiej temperatury. Dotychczas przeprowadzane badania [17–21] nie dają pełnych informacji w tym zakresie.

Celem pracy była ocena zjawiska degradacji powłoki przeciwsłonecznej pod wpływem działania temperatury i wilgotności jako warunków symulujących przyspieszone starzenie, jak również określenie właściwości świetlnych i energetycznych przed i po ich działaniu.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Metodyka badań

Do badań wykorzystano próbki szkła powłokowego z grupy szkieł przeciwsłonecznych dostarczone przez jednego z wiodących producentów szkła płaskiego. Zastosowanie tego typu szkieł w budownictwie zapewnia wysoki poziom transmisji światła, jednocześnie pozwalając osiągnąć znaczący poziom ochrony przeciwsłonecznej. Dzięki nim możliwe jest wykorzystanie naturalnego światła dziennego i tworzenie jasnych przestrzeni pomieszczeń sprzyjających pracy i odpoczynkowi.

Badania przeprowadzone w ramach pracy obejmowały:

- identyfikację powłoki poprzez przedstawienie składu chemicznego powierzchni szkła powłokowego oraz grubości warstwy metodą mikroskopii skaningowej,
- wyznaczenie podstawowych parametrów optycznych i energetycznych szkła powłokowego przed starzeniem,
- wystawienie przygotowanych próbek szkieł z powłoką na działanie warunków niskiej i wysokiej temperatury i wilgotności,
- określenie stopnia degradacji powłoki po działaniu czynników symulujących przyspieszone starzenie z wykorzystaniem metody SEM/EDS i badań spektrofotometrycznych.

W celu określenia wpływu czynników środowiskowych na jakość powłok i właściwości spektrofotometrycznych szkieł z powłokami próbki poddano działaniu czynników symulujących procesy przyspieszonego starzenia. Starzenie polegało na przetrzymywaniu szkieł z powłokami przez 28 dni w zróżnicowanych warunkach temperatur oraz wilgotności (tab. 1). Każdemu z warunków symulujących przyspieszone starzenie poddano 5 próbek wybranych losowo z tafli szkła.

Tab. 1. Rodzaj czynników środowiskowych.

Proces starzenia	Temperatura [°C]	Wilgotność [%]
I	-20	-
II	23	50
III	58	90
IV	80	>95

W celu osiągnięcia założonych warunków środowiskowych badania przeprowadzono z zastosowaniem: zamrażarki 327–110 produkcji firmy Caravell (tab. 1, proces I), pomieszczenia klimatyzowanego (tab. 1, proces II), komory klimatycznej MKF 720 firmy Binder (tab. 1, proces III) oraz komorę klimatyczną CTC 256 Memmert (tab. 1, proces IV).

Wszystkie warunki panujące podczas sezonowania monitorowane były z wykorzystaniem bezprzewodowego systemu rejestracji temperatury i wilgotności.

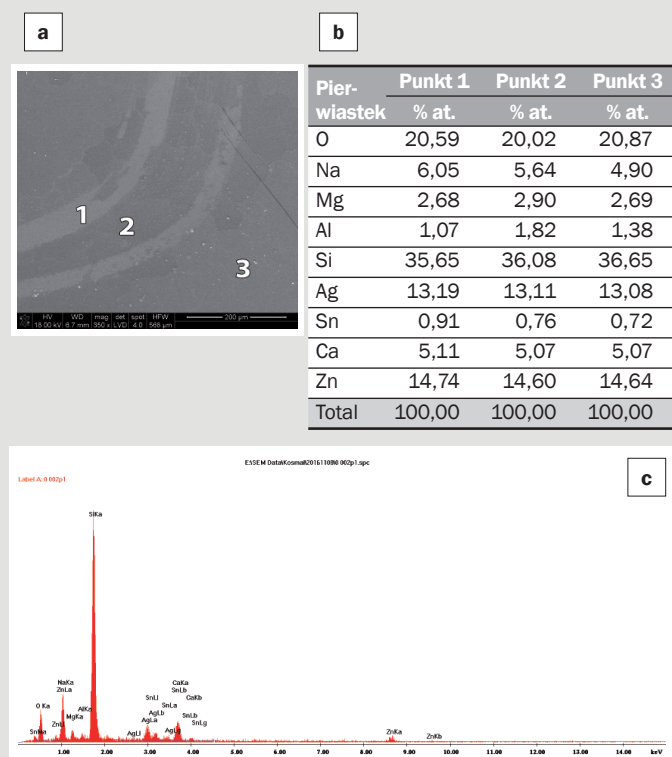
Badania SEM/EDS wykonano przy zastosowaniu elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM 5400, sprzężonego z mikroanalizatorem rentgenowskim LINK ISIS (Oxford Instruments). Kąt wychwytywania przez detektor promieniowania rozproszonego wyniósł 18°. Metodą EDS wyznaczano skład pierwiastkowy (w % at.) w losowo wybranych mikroobszarach. Granica wykrywalności metody EDS wynosi 0,1% dla pierwiastków ciężkich, 0,5% dla pierwiastków lekkich. Badania spektrofotometryczne przeprowadzono wykorzystując spektrofotometr V 770 z kulą całkującą ILN-925/150 mm firmy Jasco. Zgodnie z normą PN-EN 410:2011 wyznaczono następujące parametry świetlne [22]:

- przepuszczalność i odbicie światła,
- bezpośrednią przepuszczalność i odbicie promieniowania słonecznego,
- współczynnik wtórnego przekazywania ciepła do wnętrza,
- całkowitą przepuszczalność energii promieniowania słonecznego (solar factor),
- przepuszczalność promieniowania UV,
- współczynnik zacinienia oraz ogólny wskaźnik oddawania barw. Emisyjność szkła wyznaczono zgodnie z normami PN-EN 12898:2004 [23] oraz PN-EN 673:2011 [24] przy użyciu spektrometru FT/IR 6600 firmy Jasco z zastosowaniem przystawki odbiciowej.

2.2. ANALIZA WYNIKÓW

2.2.1. Identyfikacja powłoki – skład chemiczny powierzchni szkła powłokowego nie poddawanego procesowi starzenia oraz grubość warstwy

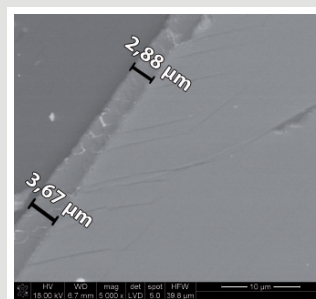
Wyniki badań składu chemicznego powierzchni szkła powłokowego w wybranych losowo mikroobszarach otrzymane metodą mikroskopii skaningowej w postaci fotografii elektrono-mikroskopowych oraz punktowych analiz pierwiastkowych zamieszczono na rysunku 1.



Rys. 1. Wyniki SEM/EDS powierzchni próbki szkła powłokowego, na którą nie oddziaływały żadne czynniki: a) mikrofotografia SEM z powierzchni powłoki (pow. 350×), b) wyniki analizy pierwiastkowej wykonane dla zaznaczonych punktów 1, 2 i 3, c) EDS dla punktu 1.

Przeprowadzona analiza chemiczna powierzchni szkła powłokowego wykazała obecność: O, Si, Na, Ca, Zn, Mg, Al, Ag i Sn. Zawartość Ag wynosiła średnio 13,13% at.

Grubość powłoki określono przy powiększeniu 5000× i przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Mikrofotografia SEM przedstawiająca grubość powłoki (pow. 5000×).

Stwierdzono, że grubość cienkiej warstwy była zróżnicowana i wynosiła (2,88–3,67) μm.

2.2.2. Parametry optyczne i energetyczne szkła powłokowego przed i po starzeniu

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań właściwości spektrofotometrycznych próbek szkieł z powłoką przed i po starzeniu w sytuacji, kiedy światło pada bezpośrednio na powłokę (powłoka na poz. 1). Wykonano po 5 pomiarów dla próbek nie poddawanych i poddawanych procesom symulującym przyspieszone starzenie i w tabeli 2 podano wartości średnie z wyznaczoną niepewnością pomiaru.

Na rysunkach od 3 do 5 pokazano charakterystykę optyczną szkieł z powłoką nie poddawanych i poddawanych warunkom starzenia (tab. 1). Rysunek 3 przedstawia krzywe transmisji w sytuacji, kiedy światło pada bezpośrednio na powłokę (powłoka na poz. 1). Na rysunkach 4 i 5 zamieszczono odpowiednio krzywe odbicia w sytuacji, kiedy światło pada bezpośrednio na powłokę (rys. 4) oraz kiedy światło pada na powierzchnię szkła bez powłoki (rys. 5).

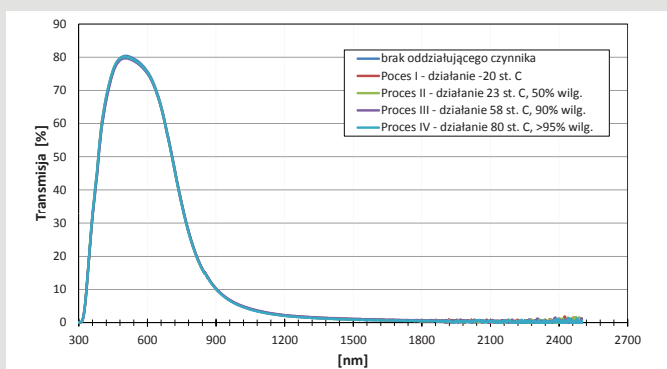
Na podstawie przeprowadzonych badań parametrów optycznych i energetycznych szkła powłokowego przed i po starzeniu stwierdzono, że żaden z oddziałujących czynników środowiskowych nie wpłynął w znaczący sposób na jego właściwości spektrofotometryczne. Wartość emisyjności skorygowanej pod wpływem ujemnej temperatury -20°C (Proces I) uległa podwyższeniu z 0,028 dla próbek szkieł nie poddawanych starzeniu do wartości 0,093. Standardowe warunki pokojowe tzn. 23°C, 50% wilg. (Proces II), jak również pozostałe czynniki, tj. 58°C, 90% (Proces III) oraz 80°C, >95% (Proces IV), podobnie jak niska temperatura, spowodowały wzrost wartości emisyjności tego szkła (do wartości od 0,047 do 0,059), ale już nie tak znaczny jak w przypadku działania niskiej temperatury. Najważniejsze parametry, tzn. przepuszczalność światła oraz całkowita przepuszczalność energii promieniowania słonecznego (współczynnik słoneczny) nie uległy istotnym zmianom. Niska wartość przepuszczalności energii promieniowania słonecznego oznacza, że szkło powłokowe stanowi istotną barierę dla tego promieniowania i podnosi komfort przebywania wewnątrz budynku.

Pod wpływem działania czynników symulujących przyspieszone starzenie nastąpił nieznaczny spadek przepuszczalności światła z wartości 0,779 do wartości 0,770 (Proces starzenia III), 0,774 (Proces starzenia II), oraz 0,775 (Proces starzenia I i IV). Współczynnik słoneczny „g” uległ niewielkim zmianom z wartości 0,450 dla próbki nie poddawanej warunkom starzenia do wartości 0,448 (Proces starzenia III) i 0,451 (Proces starzenia IV).

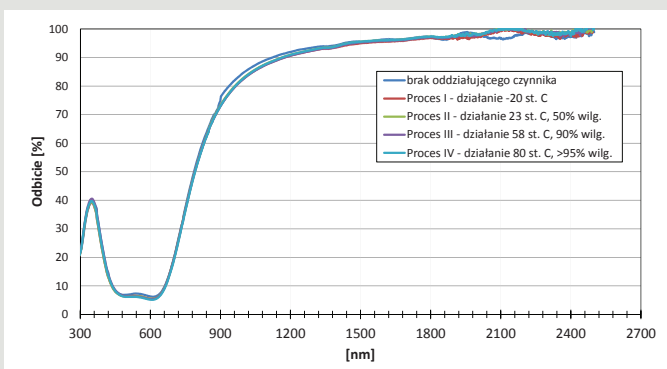
Tabela 2 Parametry spektrofotometryczne badanego szkła powłokowego.

Proces starzenia	Brak starzenia	Rodzaj oddziaływującego czynnika (temp. °C, wilg. %)			
		Proces I -20 °C	Proces II 23 °C, 50%	Proces III 58 °C, 90%	Proces IV 80 °C, >95%
Przepuszczalność światła	τ_v 0,779±0,002	0,775±0,002	0,774±0,002	0,770±0,002	0,775±0,002
Odbicie światła	ρ_v 0,071±0,000	0,065±0,000	0,064±0,000	0,062±0,000	0,060±0,000
Bezpośrednia przepuszczalność promieniowania słonecznego	τ_e 0,411±0,001	0,409±0,001	0,409±0,001	0,407±0,001	0,410±0,001
Bezpośrednie odbicie promieniowania słonecznego	ρ_e 0,424±0,001	0,419±0,001	0,419±0,001	0,418±0,001	0,416±0,001
Bezpośrednia absorpcja promieniowania słonecznego	α_e 0,165±0,001	0,173±0,001	0,172±0,001	0,175±0,001	0,174±0,001
Współczynnik wtórnego przekazywania ciepła do wewnątrz	q_i 0,039±0,000	0,041±0,000	0,041±0,000	0,042±0,000	0,041±0,000
Całkowita przepuszczalność energii promieniowania słonecznego (współczynnik słoneczny)	g 0,450±0,001	0,450±0,001	0,450±0,001	0,448±0,001	0,451±0,001
Przepuszczalność promieniowania UV	τ_{UV} 0,245±0,000	0,246±0,000	0,248±0,000	0,242±0,000	0,250±0,001
Współczynnik zacielenia	SC 0,520±0,001	0,520±0,001	0,520±0,001	0,520±0,001	0,520±0,001
Ogólny wskaźnik oddawania barw	R_a 94,00±0,19	94,00±0,19	94,00±0,19	94,0±0,19	94,00±0,19
Emisyjność skorygowana	ϵ 0,028±0,002	0,093±0,007	0,047±0,003	0,053±0,004	0,059±0,004

Inne parametry, takie jak współczynnik zacielenia oraz ogólny wskaźnik oddawania barw, pozostały na tym samym poziomie jak w przypadku próbek nie poddawanych warunkom starzenia.

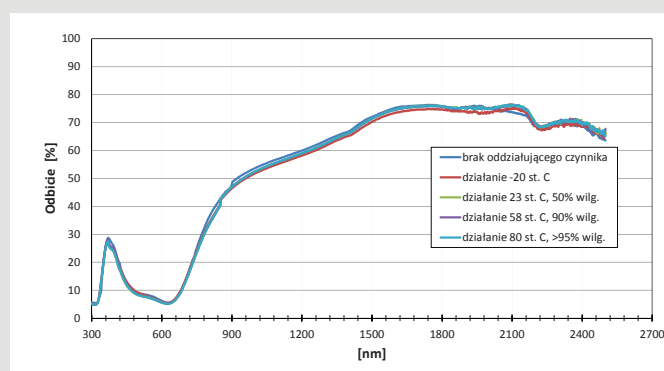


Rys. 3. Charakterystyka optyczna szkielek z powloka nie poddawanych i poddawanych warunkom starzenia (tab. 1) – krzywe transmisji w sytuacji, kiedy światło pada bezpośrednio na powloka (powloka na poz. 1).



Rys. 4. Charakterystyka optyczna szkielek z powloka nie poddawanych i poddawanych warunkom starzenia (tab. 1) – krzywe odbicia w sytuacji, kiedy światło pada bezpośrednio na powloka.

Cechą charakterystyczną powłok przeciwsłonecznych jest stosunkowo wysoka przepuszczalność (do 80% – rys. 3) w zakresie widzialnym (380–780 nm) i wzrost odbicia w zakresie podczerwieni (780–2500 nm). Kiedy światło pada bezpośrednio na powłokę (powłoka na poz. 1), odbicie w tym zakresie osiągało nawet 100% (rys. 4) i było znacznie wyższe w porównaniu z sytuacją, kiedy światło padało od strony przeciwnej (powłoka na poz. 2). Kształtowało się wówczas na poziomie 75% (rys. 5). Szkło z tego typu powłoką charakteryzuje się wyraźnym wzrostem odbicia w zakresie promieniowania



Rys. 5. Charakterystyka optyczna szkielek z powloka nie poddawanych i poddawanych warunkom starzenia (tab.1) – krzywe odbicia w sytuacji, kiedy światło pada na powierzchnię szkielek bez powloki.

ultrafioletowego do wartości ok. 30%. Właściwość ta stanowi zaletę, bo chociaż ilość ultrafioletu przepuszczana przez szkło okienne nie jest duża, to jednak przy długotrwałej ekspozycji może prowadzić do degradacji materiałów organicznych. Analizując widma transmisji (rys. 3) i odbicia (rys. 4 i 5) próbek nie poddawanych i poddawanych warunkom symulującym przyspieszone starzenie, stwierdzono brak wpływu zarówno niskiej, jak i wysokiej temperatury i wilgotności na charakterystykę optyczną szkielek. Przepuszczalność i odbicie w funkcji długości fali dla próbek przetrzymywanych w różnych warunkach ma ten sam przebieg.

2.2.3. Określenie stopnia degradacji powłoki po działaniu warunków symulujących przyspieszone starzenie z wykorzystaniem metody SEM/EDS

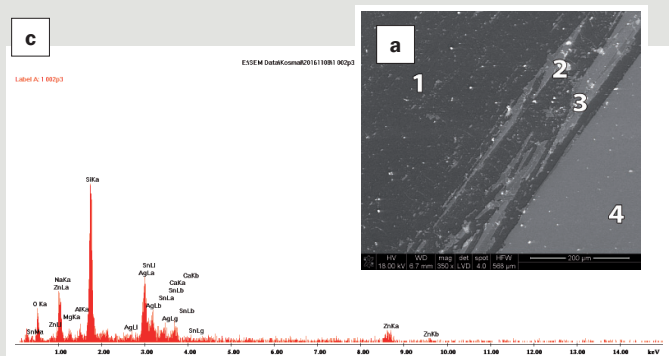
Wyniki badań składu chemicznego powierzchni szkielek powłokowego w wybranych losowo mikroobszarach po działaniu warunków symulujących przyspieszone starzenie wykonane metodą mikroskopii skaningowej w postaci fotografii elektrono-mikroskopowych oraz punktowych analiz pierwiastkowych zamieszczono na rysunkach od 6 do 9.

Przeprowadzone analizy pierwiastkowego składu chemicznego powierzchni szkielek z powłoką wykonane z użyciem mikroskopu skaningowego wykazały, że powierzchnia szkielek powłokowego uległa degradacji.

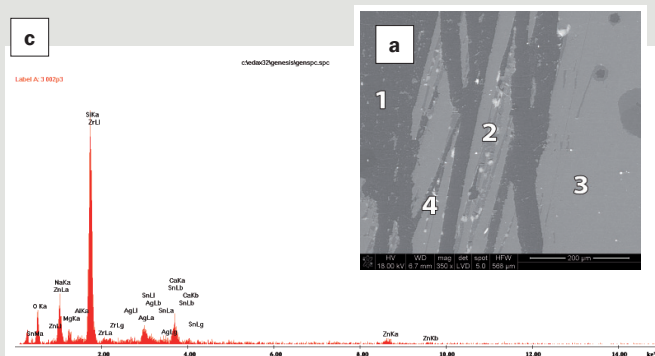
Analizując otrzymane wyniki stwierdzono, że zawartość (% at.) takich pierwiastków jak tlen, sód, magnez, glin, krzem, cyna i wapń próbek, które poddane zostały działaniu temperatury i wilgotności (procesy starzenia od I do IV – rys. 6–9) jest porównywalna z próbką nie poddawaną warunkom starzenia (rys. 1).

Pier-wiastek	Punkt 1	Punkt 2	Punkt 3	Punkt 4
	% at.	% at.	% at.	% at.
O	47,15	33,19	29,73	33,63
Na	6,68	4,23	5,96	5,95
Mg	3,13	1,45	3,04	2,12
Al	0,72	3,27	2,00	0,79
Si	36,72	39,00	33,37	44,04
Ag	0,44	12,86	10,96	2,79
Sn	0,00	1,89	2,36	0,43
Ca	5,16	3,35	3,09	4,96
Zn	0,00	0,77	9,48	5,29
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Pier-wiastek	Punkt 1	Punkt 2	Punkt 3	Punkt 4
	% at.	% at.	% at.	% at.
O	46,45	26,59	30,14	26,61
Na	6,32	2,34	6,63	3,69
Mg	2,7	2,88	3,39	1,76
Al	0,73	2,45	1,25	2,05
Si	38,45	44,42	43,88	46,55
Zr	0	1,06	0,79	1,15
Ag	0	5,68	3,2	4,28
Sn	0	1,31	1,14	1,4
Ca	4,76	5,3	5,04	3,38
Zn	0,6	8,03	4,53	9,12
Total	100	100	100	100



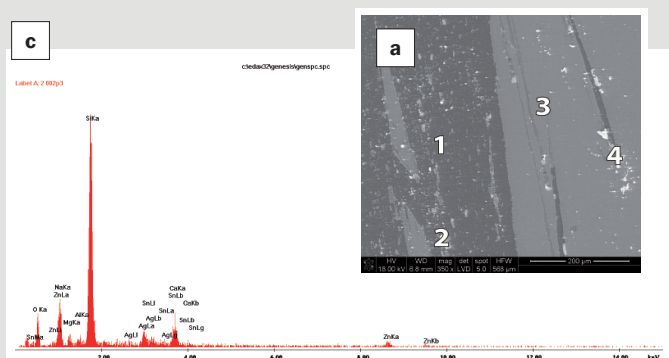
Rys. 6. Wyniki SEM/EDS powierzchni próbki szkła powłokowego poddanej działaniu temperatury -20°C (Proces starzenia I): a) mikrofotografia SEM z powierzchni powłoki (pow. 350×), b) wyniki analizy pierwiastkowej wykonane dla zaznaczonych punktów 1, 2, 3 i 4, c) EDS dla punktu 3.



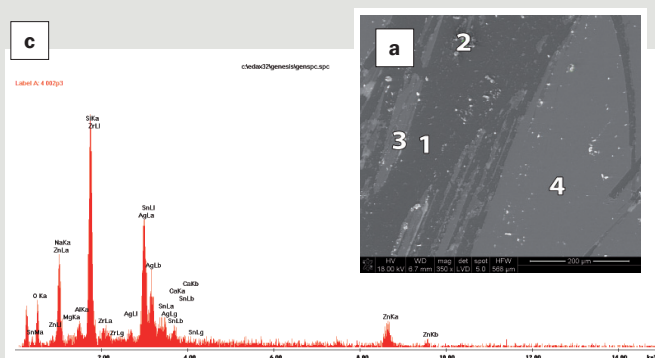
Rys. 8. Wyniki SEM/EDS powierzchni próbki szkła powłokowego poddanej działaniu temperatury 58°C i 90% wilg. (Proces starzenia III): a) mikrofotografia SEM z powierzchni powłoki (pow. 350×), b) wyniki analizy pierwiastkowej wykonane dla zaznaczonych punktów 1, 2, 3 i 4, c) EDS dla punktu 3.

Pier-wiastek	Punkt 1	Punkt 2	Punkt 3	Punkt 4
	% at.	% at.	% at.	% at.
O	47,91	39,51	28,09	34,17
Na	6,10	0,00	7,12	0,39
Mg	2,93	1,95	2,81	1,27
Al	0,23	3,08	1,31	4,10
Si	37,71	41,45	42,27	34,52
Zr	0,00	0,00	0,00	1,78
Ag	0,33	4,80	2,62	13,58
Sn	0,00	2,45	0,82	2,72
Ca	4,79	3,24	5,46	2,80
Zn	0,00	3,52	4,51	6,66
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Pier-wiastek	Punkt 1	Punkt 2	Punkt 3	Punkt 4	Punkt 5
	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.
O	41,27	46,04	38,41	28,07	28,31
Na	7,53	4,56	0,00	4,83	6,63
Mg	2,61	1,79	1,73	2,95	2,39
Al	0,76	1,85	3,10	1,50	1,41
Si	40,18	41,66	43,00	48,15	44,43
Zr	0,25	0,00	1,39	0,49	0,60
Ag	0,35	0,16	4,24	2,90	3,79
Sn	0,37	0,37	2,68	0,65	0,90
Ca	4,22	3,57	1,35	5,75	5,37
Zn	2,45	0,00	4,09	4,68	6,17
Total	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00



Rys. 7. Wyniki SEM/EDS powierzchni próbki szkła powłokowego poddanej działaniu temperatury 23°C i 50% wilg. (Proces starzenia II): a) mikrofotografia SEM z powierzchni powłoki (pow. 350×), b) wyniki analizy pierwiastkowej wykonane dla zaznaczonych punktów 1, 2, 3 i 4, c) EDS dla punktu 3.



Rys. 9. Wyniki SEM/EDS powierzchni próbki szkła powłokowego poddanej działaniu temperatury 80°C i >90% wilg. (Proces starzenia IV): a) mikrofotografia SEM z powierzchni powłoki (pow. 350×), b) wyniki analizy pierwiastkowej wykonane dla zaznaczonych punktów 1, 2, 3, 4 i 5, c) EDS dla punktu 3.

Procesy od I do IV spowodowały obniżenie zawartości srebra. Po działaniu wysokiej i niskiej temperatury i wilgotności nastąpiło zużycie powłoki w ten składnik. Stwierdzono znaczące różnice w zawartości tego pierwiastka pomiędzy losowo wybranymi mikroobszarami tej samej próbki. Badana powłoka uległa więc degradacji. W przypadku działania temperatury -20°C (proces starzenia I) zawartość Ag kształtowała się od 0,44% at. do 12,86% at. Proces starzenia polegający na działaniu temperatury 23°C i 50% wilg. spowodował obniżenie zawartości Ag nawet do 0,33% at., przy czym w jednym z mikroobszarów nadal był na poziomie 13% at., jak w przypadku próbki nie poddawanej warunkom starzenia (rys. 1). Działanie temperatury 58°C i 90% wilg. (Proces starzenia III – rys. 8), oraz 80°C i >90% wilg. (Proces starzenia IV – rys. 9) wpłynęło w największym stopniu na zmiany w morfologii powierzchni badanego szkła powłokowego. Zawartość Ag uległa znaczącemu obniżeniu do wartości od 0,00% at. do 5,68% at. w przypadku procesu starzenia III, od 0,16% at. do 4,24% at. w przypadku procesu starzenia IV. Warunki symulujące przyspieszone starzenie w podobny sposób wpłynęły na zawartość Zn. Na powierzchni szkła nie poddanego działaniu warunków symulujących przyspieszone starzenie zawartość tego pierwiastka wynosiła od 14,60% at. do 14,74% at. Wszystkie procesy starzenia od I do IV doprowadziły do znaczącego obniżenia udziału tego składnika. Jego zawartość była zróżnicowana i wynosiła po starzeniu nie więcej niż 9,48% at.

3. WNIOSKI

Zastosowanie szkła powłokowego o odpowiednich właściwościach w oszkleniach budowlanych zapewnia uzyskanie wysokiej przepuszczalności światła i ochrony przeciwslonecznej. Wysokotransparentne szkła przeciwsloneczne przeznaczone są przede wszystkim na szklane elewacje efektywnych energetycznie nowoczesnych budynków. Przeprowadzone badania wykazały, że stopień degradacji powłoki po działaniu warunków symulujących przyspieszone starzenie określony z wykorzystaniem metody SEM/EDS i na podstawie badań spektrofotometrycznych nie jest znaczący. Analiza SEM/EDS pozwoliła na szczegółowe poznanie morfologii powierzchni szkła powłokowego poddanego działaniu wysokiej i niskiej temperatury oraz wilgotności. Stwierdzono że, degradacja powierzchni nie była jednak zaawansowana w takim stopniu, który doprowadziłby do istotnych zmian w wartościach parametrów świetlnych i energetycznych szkła. Najbardziej podatnym parametrem na działanie czynników środowiskowych była emisyjność, co w konsekwencji może prowadzić do pogorszenia parametrów cieplnych, jeśli takie szkło zostanie użyte do produkcji szyby zespolonej i następnie zamontowane w budynku. Wynika to z faktu, że na właściwości cieplne szyby zespolonej, a więc wyrobu, w którym szkło powłokowe znajduje podstawowe zastosowanie, największe wpływ mają dwa czynniki. Są to emisyjność szkła składowego oraz zawartość medium gazowego w przestrzeni międzyszybowej. Wraz ze wzrostem emisyjności szkła składowego, wartość współczynnika przenikania ciepła szyby zespolonej wzrasta, co jest oczywiście zjawiskiem niekorzystnym z punktu widzenia termoizolacji. Takie parametry jak przepuszczalność światła i współczynnik słoneczny uległy niewielkim zmianom po działaniu czynników symulujących przyspieszone starzenie na próbki i nie były znaczące.

LITERATURA

- [1] Ciecierska M., Cholewa-Kowalska K., Gil A., et al. (2012), *Prace Komisji Nauk Ceramicznych*, „Ceramika”, 113, 19–26
- [2] Nocuń M., *Powłoki na szkle – zastosowania, metody wytwarzania*, <http://oknoservis.pl/art,82,,szklo,czytelnia.html> (dostęp: 01.02.2017)
- [3] Nocuń M. (2010), *Powłoki funkcyjne na szkle – rodzaje, właściwości, perspektywy rozwoju*, „Świat szkła”, nr 12, 6–9
- [4] Miyazaki M., Ando E. (1994), *Durability improvement of Ag-based low-emissivity coatings*, „J. Non Cryst. Solids”, 178, 245–249
- [5] Hensch G., Deubener J. (2012), *Compatibility of antireflective coatings on glass for solar applications with photocatalytic properties*, „Solar Energy”, 86, 831–836
- [6] Mahadiq D. B., Lakshmi R. V., Barshilia H. C. (2015), *High performance single layer nano-porous antireflection coatings on glass by sol-gel process for solar energy applications*, „Solar Energy Materials & Solar Cells”, 140, 61–68
- [7] Yang R., Liu J., Lin L., Qu Y., Zheng W., Lai F. (2016), *Optical properties and thermal stability of colored solar selective absorbing coatings with double-layer antireflection coatings*, „Solar Energy”, 125, 453–459
- [8] Nielsen K. H., Orzol D. K., Koynov S., et al. (2014), *Large area, low cost anti-reflective coating for solar glasses*, „Solar Energy Materials & Solar Cells”, 128, 283–288
- [9] Quan Y.-Y., Zhang L.-Z. (2017), *Experimental investigation of the anti-dust effect of transparent hydrophobic coatings applied for solar cell covering glass*, „Solar Energy Materials & Solar Cells”, 160, 382–389
- [10] L.M. Fortes, M.C. Gonçalves, R.M. Almeida, Y. Castro (2013), „Journal of Non-Crystalline Solids”, 377, 250–253
- [11] Giolando D. M. (2016), *Transparent self-cleaning coating applicable to solar energy consisting of nano-crystals of titanium dioxide in fluorine doped tin dioxide*, „Solar Energy”, 124, 76–81.
- [12] Yuan Y., Chen Y., Chen W. L., Hong R. J. (2015), *Preparation, durability and thermostability of hydrophobic antireflective coatings for solar glass covers*, „Solar Energy”, 118, 222–231
- [13] Nagamedianova Z., Ramírez-García R. E., Flores-Arévalo S. V., et al. (2011), *Solar heat reflective glass by nanostructured sol-gel multilayer coatings*, „Optical Materials”, 33, 1999–2005
- [14] Shirakawa M. A., John V. M., Mocelin A., Zilles R., Toma S. H., Araki K., Toma H. E., Thomaz A. C., Gaylarde C. C. (2016), *Effect of silver nanoparticle and TiO₂ coatings on biofilm formation on four types of modern glass*, „International Biodeterioration & Biodegradation”, 108, 175180.
- [15] Xamán J., Jiménez-Xamán C., Álvarez G., Zavala-Guillén I., Hernández-Pérez I., Aguilar J.O. (2016), *Thermal performance of a double pane window with a solar control coating for warm climate of Mexico*, „Applied Thermal Engineering”, 106, 257–265
- [16] Stazi F., Giampaoli M., Tittarelli F., Di Perna C., Munaf P. (2016), *Durability of different glass coatings in humid and saline environments, ageing impact on heat-light transmission and thermal comfort*, „Building and Environment”, 105, 210–224.
- [17] Moretti E., Belloni E. (2015), *Evaluation of energy, thermal, and daylighting performance of solar control films for a case study in moderate climate*, „Build. Environ”, 94, 183–195
- [18] Ando E., Miyazaki M. (2008), *Durability of doped zinc oxide/silver/doped zinc oxide low emissivity coatings in humid environment*, „Thin Solid Films”, 516, 4574–4577
- [19] Ando E., Miyazaki M. (2001), *Moisture resistance of the low-emissivity coatings with a layer structure of Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO*, „Thin Solid Films”, 392, 289–293
- [20] Ando E., Miyazaki M. (1999), *Moisture degradation mechanism of silver-based low emissivity coatings*, „Thin Solid Films”, 351, 308–312
- [21] Ando E., Suzuki S., Aomine N., Miyazaki M., Tada M. (2000), *Sputtered silver-based low-emissivity coatings with high moisture durability*, „Vacuum”, 59, 792–799
- [22] PN-EN 410 (2011), *Szkło w budownictwie. Określenie świetlnych i słonecznych właściwości oszklenia*
- [23] PN-EN 12898 (2004), *Szkło w budownictwie. Określenie emisyjności*
- [24] PN-EN 673 (2011), *Szkło w budownictwie. Określenie współczynnika przenikania ciepła (wartość U). Metoda obliczeniowa*