



Решение задачи №4

Старость - на радость

Команда
«Карбораны»

Условие задачи

Антикварные зеркала часто имеют **характерные** пятна, трещины, помутнения и другие **дефекты**, связанные с медленной деструкцией светоотражающего слоя. В последнее время состаренные зеркала стали модным украшением интерьера и стоят немалых денег.

Опишите **процессы**, происходящие при естественном старении зеркала. Какие **факторы** оказывают влияние на эти процессы? Предложите, что нужно сделать с **новым современным** зеркалом, чтобы оно за **кратчайшее время** стало **максимально похожим** на антикварное?



Цель: предложить метод искусственного состаривания современного зеркала.

Задачи:

- Изучить строение и процесс производства зеркала.
- Изучить процессы, происходящие во время естественного старения зеркала.
- Выявить факторы, влияющие на эти процессы.
- Предложить метод создания эффекта старины на современном зеркале.

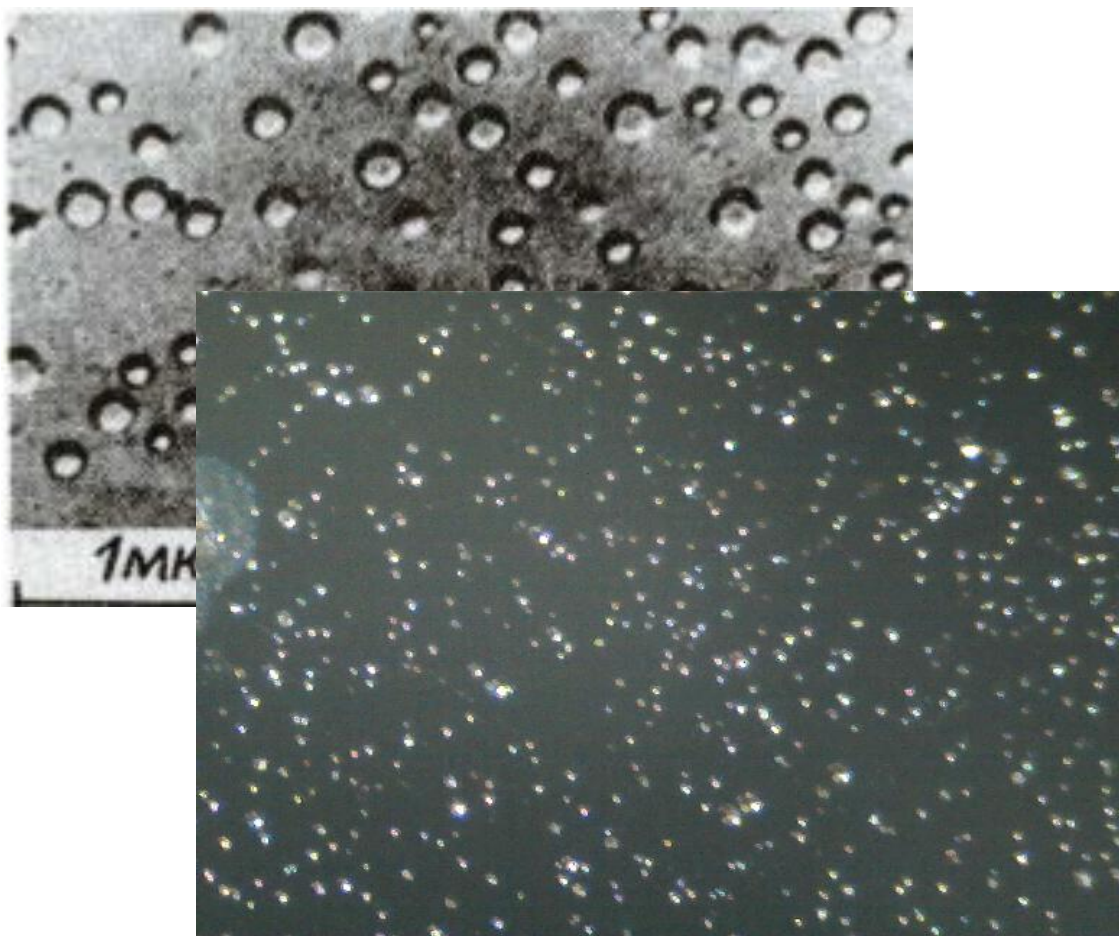
Ограничения

1. Антикварным зеркалом мы будем считать зеркало, возраст которого не менее 100 лет и которое было произведено по методу Ю. Либиха (реакция восстановления комплекса диамина серебра I).
2. Современным зеркалом мы будем считать зеркало, произведенное при помощи алюминирования во второй половине XX века.
3. Процессы естественного старения зеркал и факторы, влияющие на них, мы рассматриваем только на примере антикварного зеркала.
4. Максимально коротким сроком будем считать временной промежуток не более суток.
5. Будем считать, зеркало не содержит механических повреждений и признаков износа (сколы, царапины).

Строение антикварного зеркала

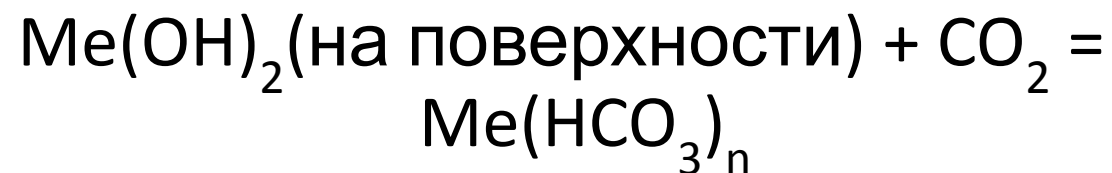


Стекло



С химической точки зрения стекло представляет собой:

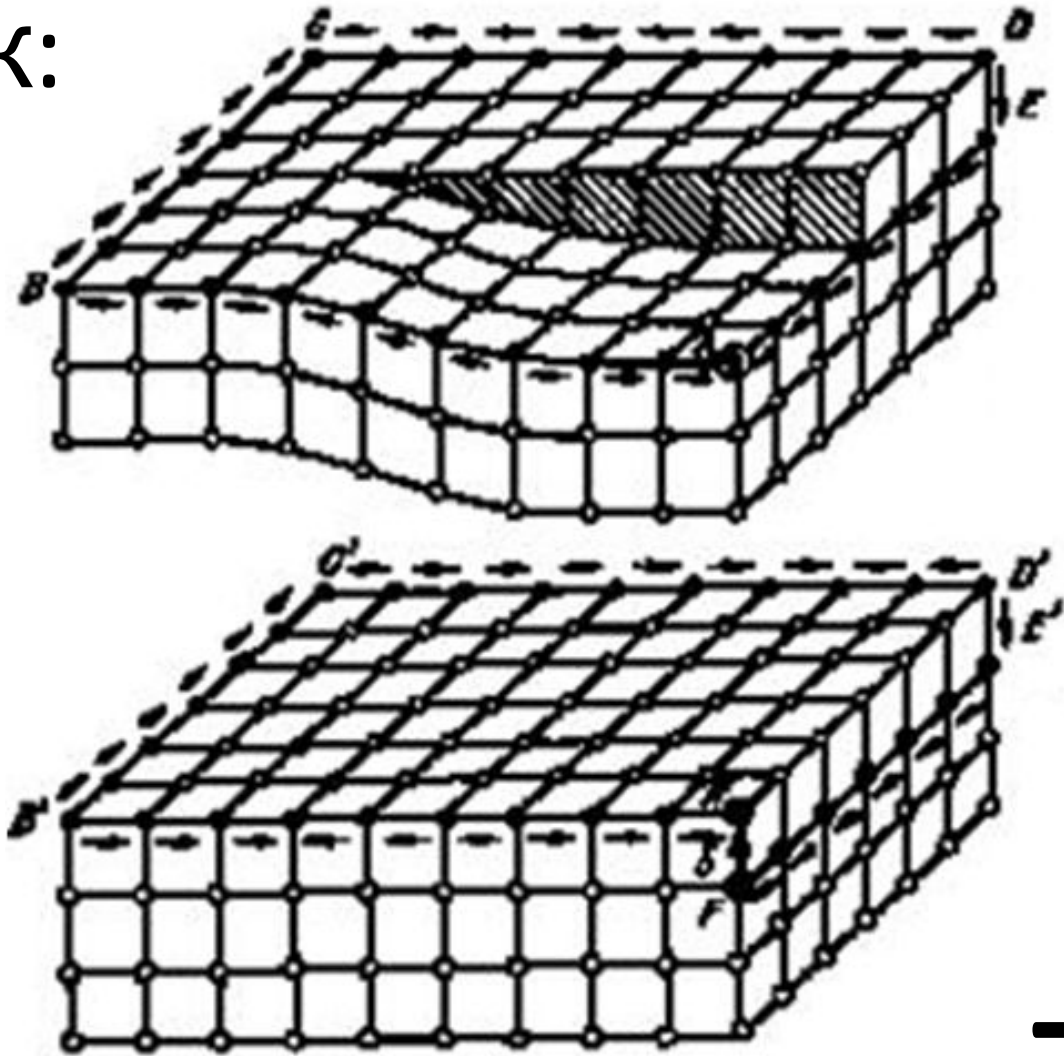
$x\text{Me}_2\text{O}_n * y\text{SiO}_2$, где $y \gg x$



Me_2O_n - оксид
щелочного/щелочноземельного
металла (Na, Ca)

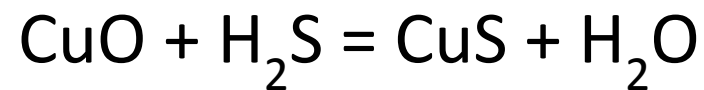
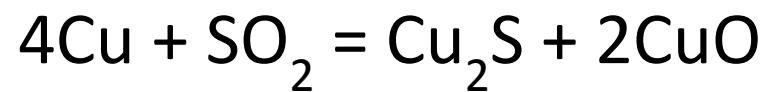
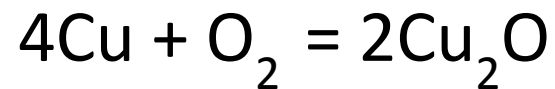
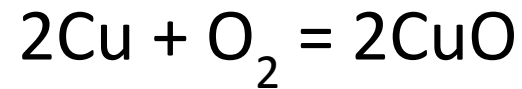
Физические процессы старения металлических плёнок:

1. Перекристаллизация.
2. Изменение параметров шероховатости.
3. Потеря и ослабление адгезии (т.е. сцепления между плёнкой и подложкой).
4. Развитие дислокаций.
5. Взаимная диффузия меди и серебра.

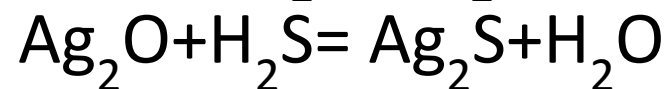
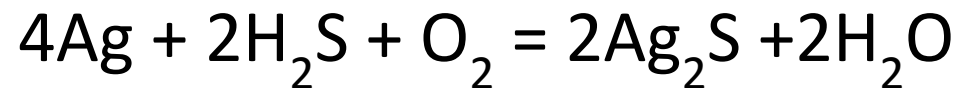


Химические процессы в металлических плёнках

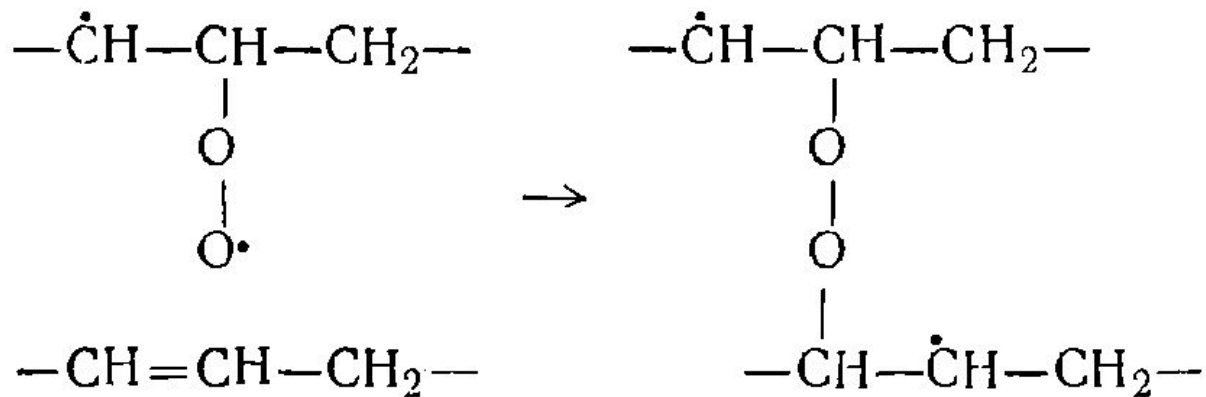
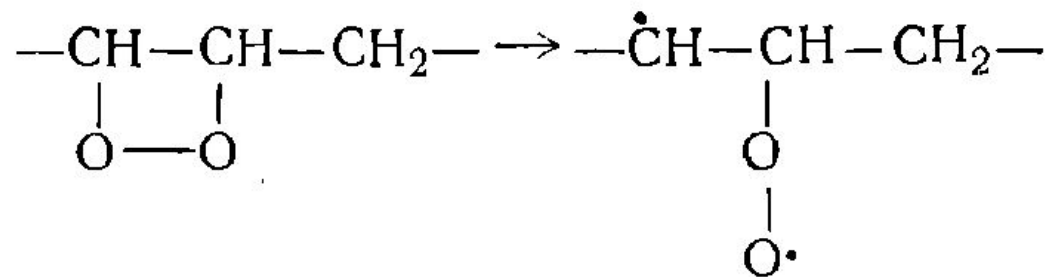
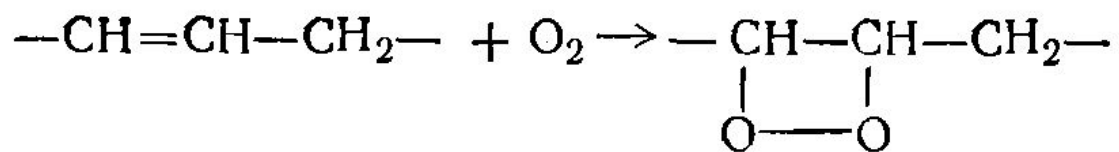
С медной плёнкой:



С серебряной плёнкой:



Старение натуральной олифы



1. Образование перекисей.
2. Образование радикалов.
3. Взаимодействие с кратными связями кислот.
4. Сшивка молекул кислот

«Производство лаков, олиф и красок»/ Киселёв В.С., Абашкина А. Ф. Госхимиздат./Ленинград, 1953.
 «Введение в химию искусственных смол и пластических масс»/ И. П.Лосев, Г.С.Петров/ Москва, 1938.

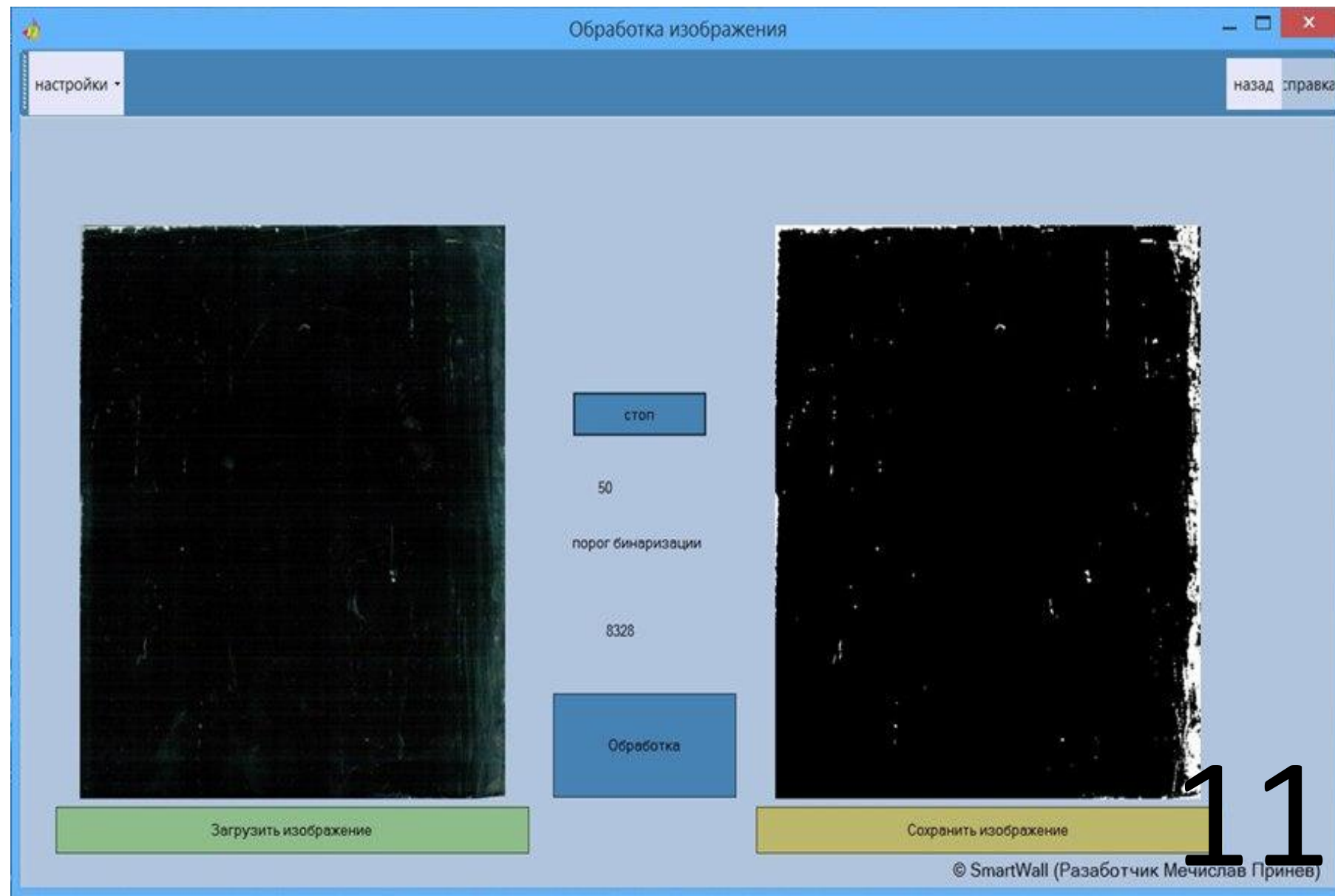
Факторы, оказывающие влияние на процессы деструкции:

- Температура.
- Влажность.
- Содержание летучих соединений серы в воздухе.
- Уровень очистки льняного масла, применяемого для изготовления олифы.
- Соблюдение всех технологических норм при производстве зеркала.

Критериальная система оценки

Дефектами мы будем считать:

- Помутнения.
- Чёрные пятна на отражающей поверхности.
- Частичное отсутствие отражающей поверхности.



Методы имитации дефектов старинного зеркала

Создание отслоений с использованием эффекта различного линейного расширения материалов (ЧИСТАЯ ФИЗИКА)



Выводы по первому методу

Достоинства

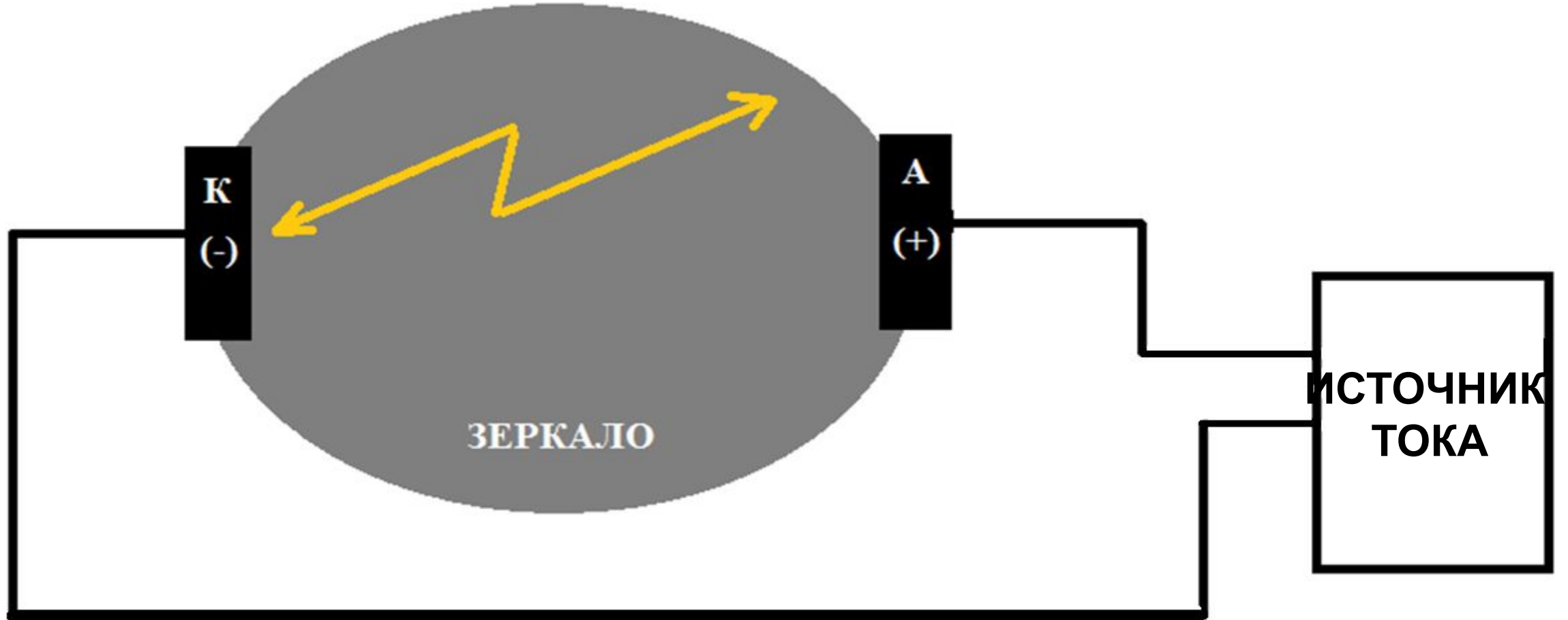
Нельзя отличить от естественных отслоений.

Недостатки

Не получилось воспроизвести на практике.

Данный метод нам не подходит.

«Коротыш»



Выводы по второму методу

Достоинства	Недостатки
Нельзя отличить от естественных отслоений.	Трудно прогнозируемы места дефектов. Невозможно скрыть место контакта.

Данный метод не был опробован на практике

Имитация чёрных пятен при помощи соляной кислоты



Выводы по третьему методу

Достоинства

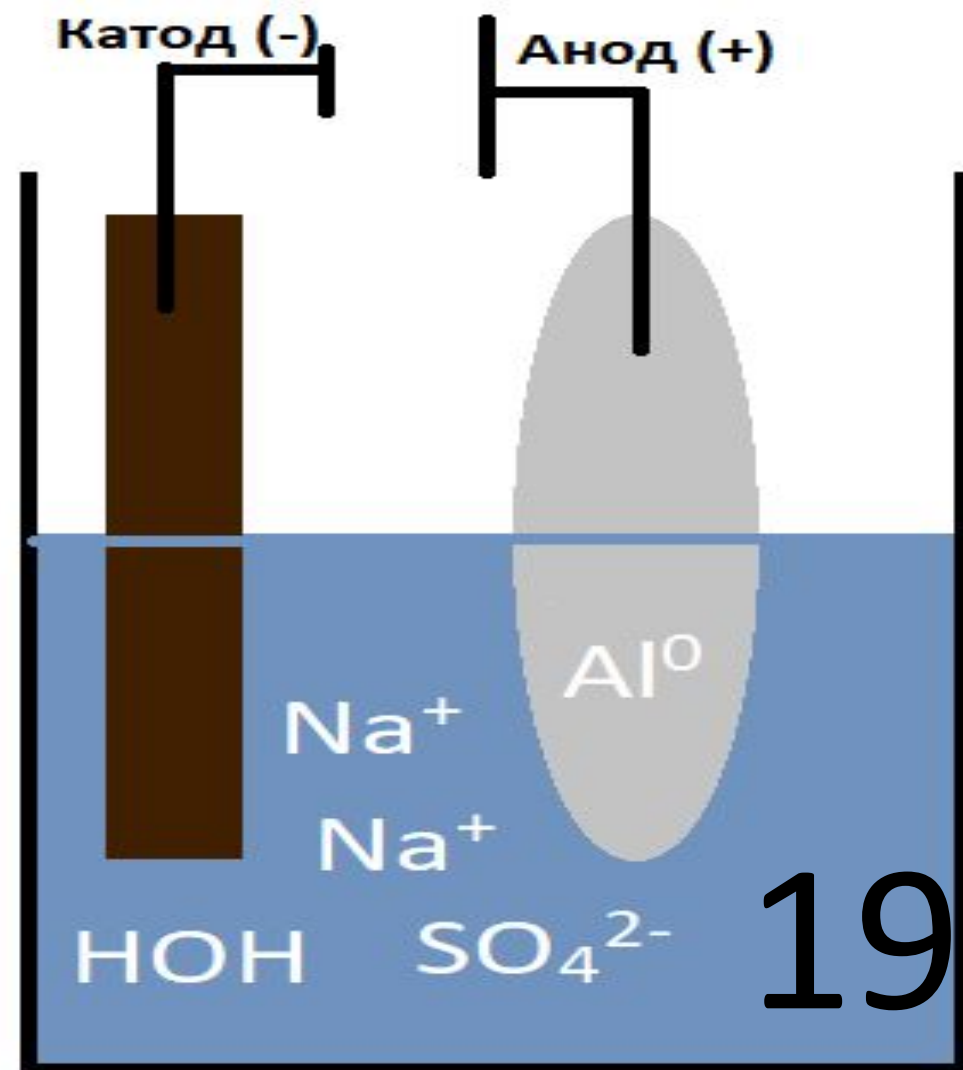
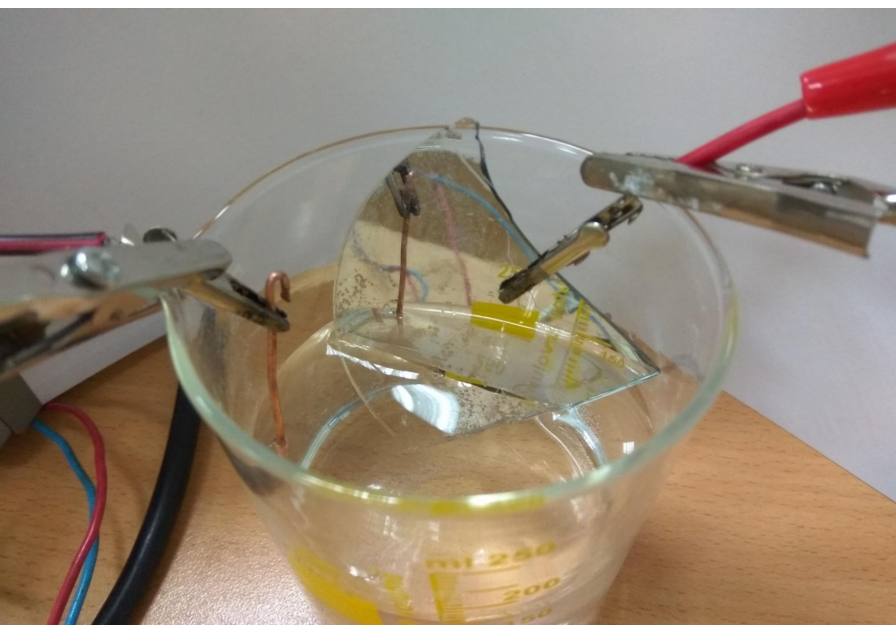
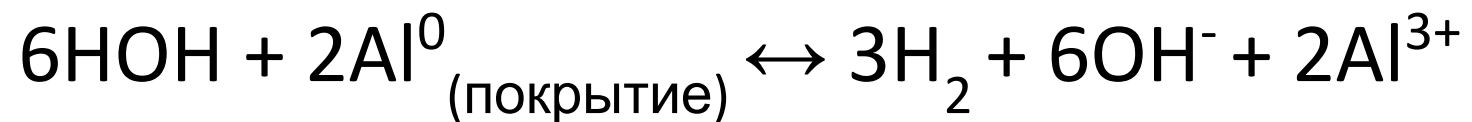
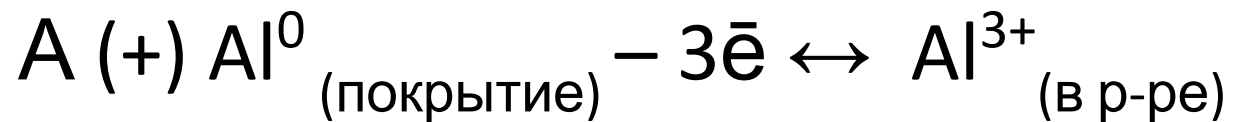
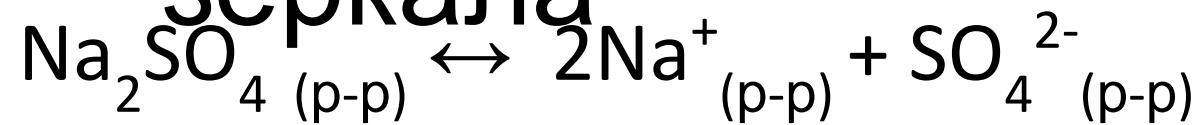
Трудно отличим от естественных дефектов при зрительной оценке.
Воспроизводим на практике.

Недостатки

Можно легко разоблачить подделку, сняв чёрную краску с отражающего покрытия.

Данный метод нам подходит.

Электролитическое «старение» зеркала

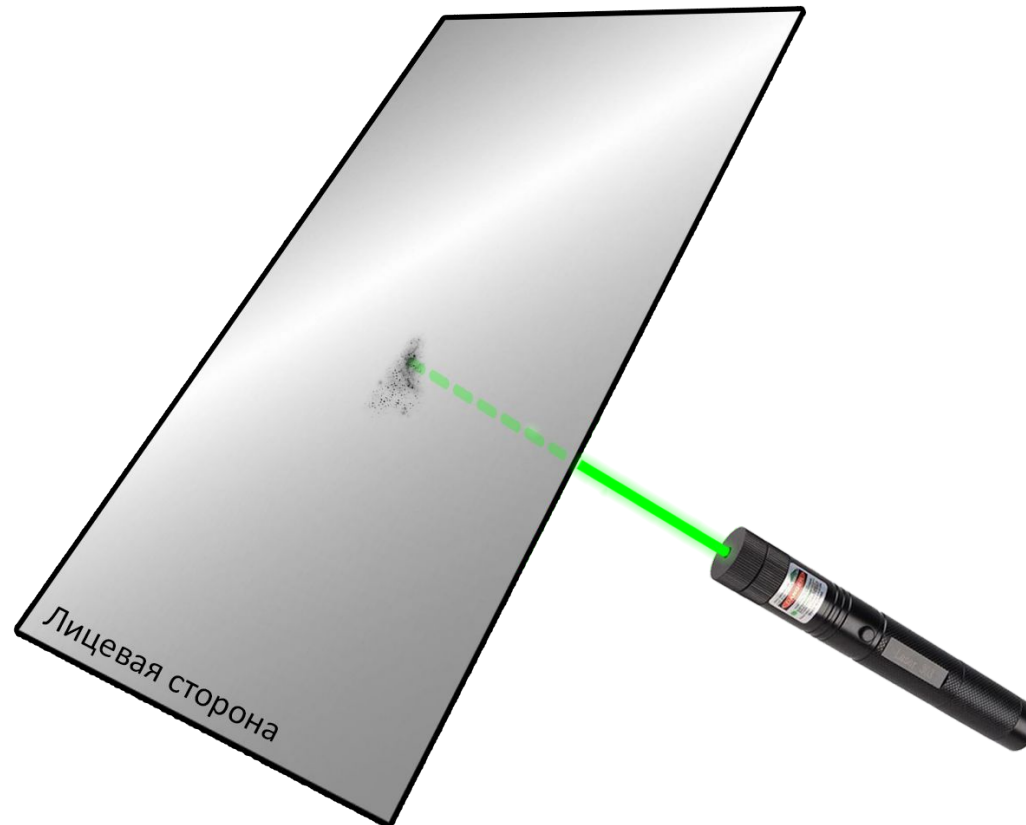


Выводы по четвертому методу

Достоинства	Недостатки
Максимально быстрое получение повреждений, зрительно сложноотличимых от естественных.	Невозможность скрытия места контакта.

Данный метод нам подходит.

Имитация чёрных пятен при помощи восстановления кремния и пиролиза органики



Выводы по пятому методу

Достоинства	Недостатки
Оригинальный метод. Неотличимо без химического анализа.	Трудно воспроизводим на практике.

Данный метод не был опробован на практике.

Сравнение методов									
За счёт разницы линейных расширений металла		«Коротыш»		Имитация черных пятен (ЧП) при помощи конц. HCl		Имитация ЧП при помощи восстановления кремния и пиролиз органики		Электроскопическое «старение» зеркала	
Плюсы	Опознавание подделки	Плюсы	Опознавание подделки	Плюсы	Опознавание подделки	Плюсы	Опознавание подделки	Плюсы	Опознавание подделки
Неотличимо от естественных отслоений	Не идентифицируется.	Неотличимо от естественных отслоений	По месту контакта можно определить подделку.	Трудно отличим от естественных дефектов при зрительной оценке.	Можно легко разоблачить подделку, сняв чёрную краску с отражаю	Оригинальный метод. Неотличимо без химического анализа.	С обратной стороны образуется сажа, при химическом анализе легко	Максимально быстрое получение повреждений.	Получение поверхностных повреждений.

Выводы

1. Изучили процессы, происходящие во время естественного старения зеркала.
2. Выявили факторы, влияющие на эти процессы.
3. Предложили пять методов создания эффекта старины на современном зеркале за кратчайшее время.

Литература:

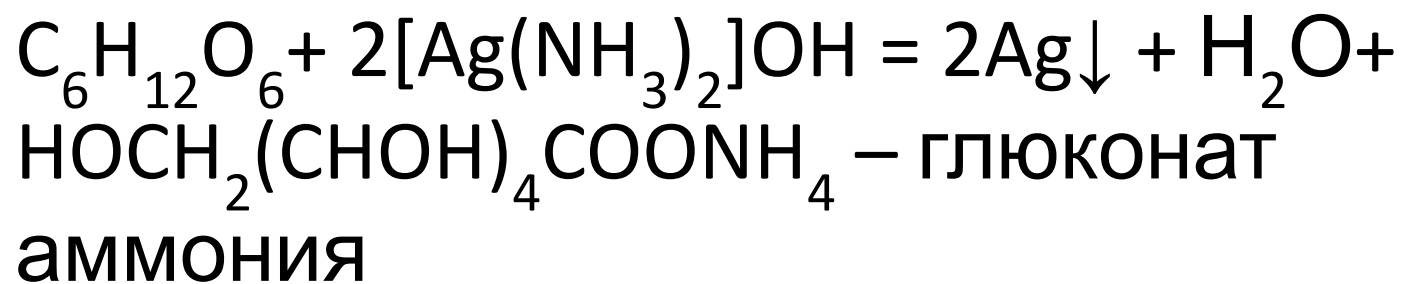
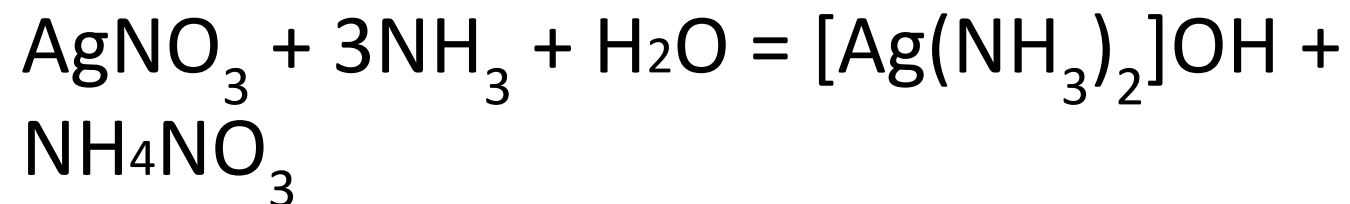
1. «Оценка механических напряжений в соединенных при повышенной температуре кремнии и стекле» / Наука и Образование. МГТУ им Н.Э. Баумана №12/ Синев Л.С/ 2014, Москва.
2. «Производство лаков, олиф и красок»/ Киселёв В.С., Абашкина А.Ф. Госхимиздат./Ленинград, 1953.
3. «Введение в химию искусственных смол и пластических масс»/ И.П.Лосев, Г.С.Петров/ Москва, 1938.
4. «Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов»/ Караганда, 1990.
5. «Особенности пластической деформации и разрушения тонких металлических плёнок при термическом и механическом нагружении»/ Панин А.В Шугуров А.Р/ 2004.
6. «Зеркальное производство»/ Практическое руководство по наводке зеркал кустарным способом. / М.П.Петров/Ленинград, 1925.
7. «Структурные превращения в тонких плёнках»/ В.М.Иевлев, Л.И.Трусов, В.А. Холмянский/ Москва, 1988.
8. «Справочник по коррозии»/ Х.Рачев, С. Стефанова/ Москва, 1982.
9. «Особенности пластической деформации и разрушения тонких металлических плёнок при термическом и механическом нагружении»/ Панин А.В Шугуров А.Р/ 2004.

Литература:

12. «Термодинамическое моделирование восстановления кремния из оксида алюминием»/ Статья международного журнала прикладных и фундаментальных исследований, раздел «Технические науки»/ Сержанов М.Г., Шевко В.М., Лавров Б.А., Аманов Д.Д./ 2015
13. «Структурные превращения в тонких плёнках»/ В.М.Иевлев, Л.И.Трусов, В.А. Холмянский/ Москва, 1988.
- 14.«Химическая обработка стекла»/ М.Вацек, В.Купф/ Москва, 1974.
15. «Начала органической химии. Книга первая.»/ А.Н. Несмеянов, Н.А.Несмеянов/ Москва, 1969.
16. «Старение и стабилизация полимеров»/ Академия Наук СССР Институт Химической Физики/ Москва, 1964.
17. «Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику.»/ Г.Г. Улиг, Р.У.Ревин/ Ленинград, 1989.
18. «Изучение диэлектрических свойств стёкол с разными температурными коэффициентами линейного расширения»/ Выпускная квалификационная работа/ Т.Р.Хамитов/ Казань, 2015.
19. «Физика тонких плёнок»/ Конспект лекций/ М.В.Макарчук, А.П.Королёв
20. «Механизм образования и субструктура конденсированных плёнок»/ Л.С.Палатник, М.Я.Фукс, В. М. Косевич/ Москва, 1972.
21. «Декоративная обработка стекла и стеклоизделий»/ Учебное издание/ Ю.А.Гулонян/ Москва, 1989.
22. «Химия и физика стекла»/ Учебное пособие/ Маньшина А.А., Михайлов М.Д., Соколов И.А./ СпбГУ, 2013.

Спасибо за внимание!

Метод Юстаса Либиха



Алюминирование

- это термическое испарение алюминия в вакууме при давлении.

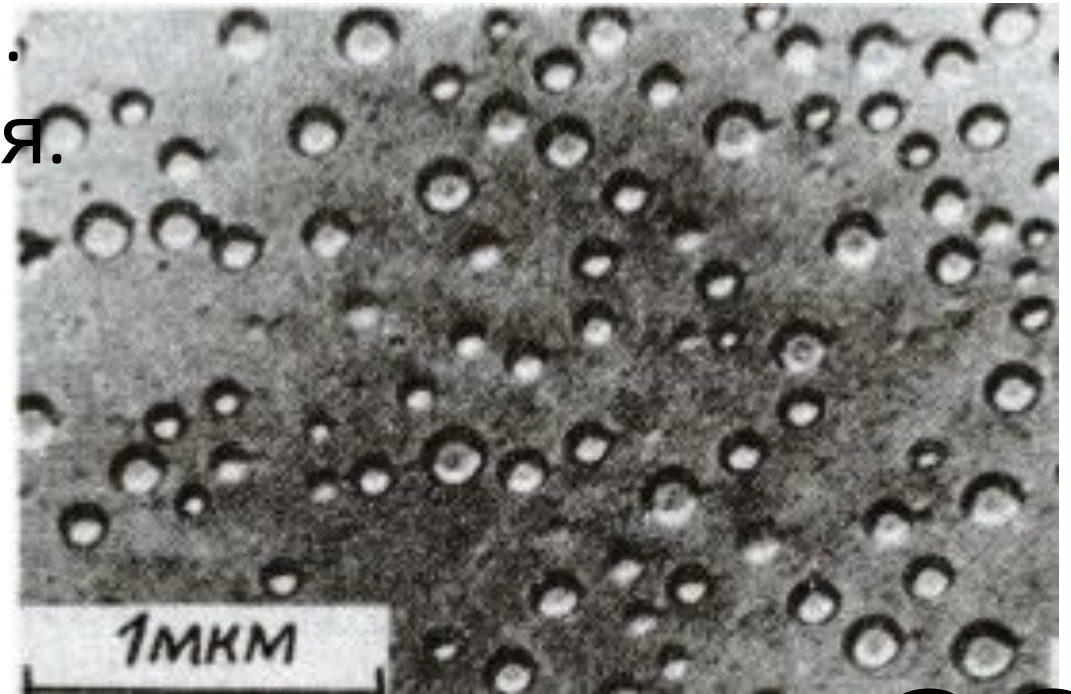
Толщина алюминиевой плёнки для получения зеркала с максимальной отражательной способностью должна составлять не менее 0,12 *мкм*.



Ликвация (г/см³)-это химическая неоднородность, возникающая в сплаве в процессе кристаллизации.

$$C_m = w C_o * (V_o - V_m / V_o)^{w-1}$$

C_m – концентрация примесей веществ в фазе после затвердевания объёма V_m .
 W – коэффициент распределения.

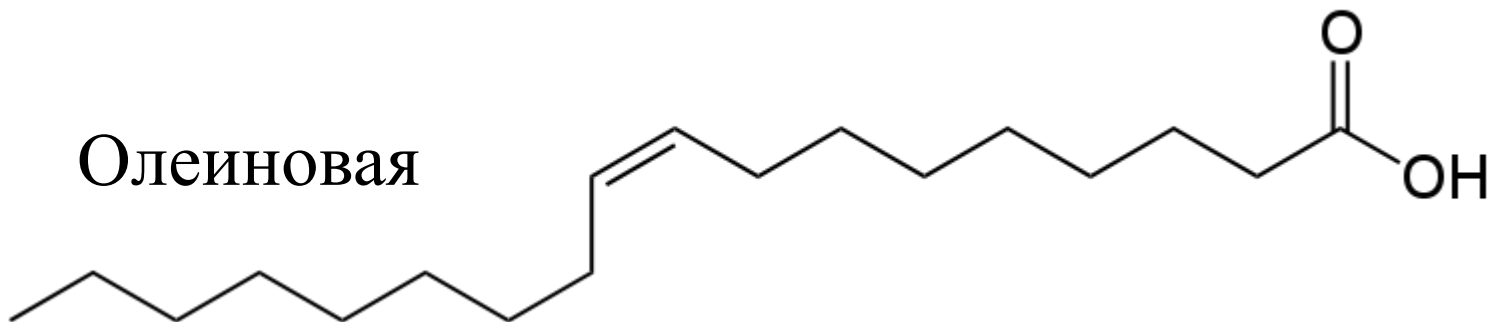


Кислотный состав натуральной олифы

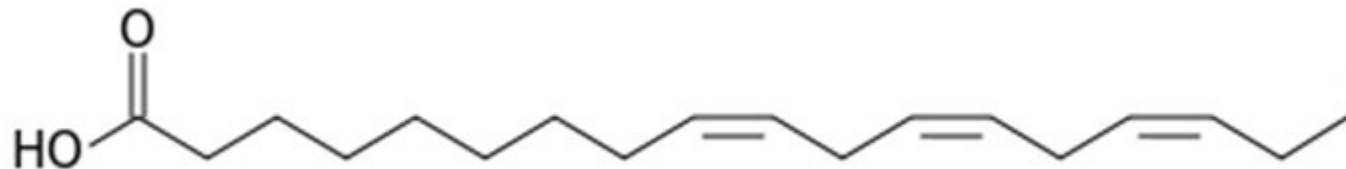
Название кислоты	Химическая формула	Количество двойных связей	Процент содержания в льняном масле
Пальмитиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	-	6,8
Стеариновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	-	4,2
Олеиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	1	14,5
Линолевая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	2	18,6
Линоленовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	3	55,9

Структурные формулы непредельных кислот

Олеиновая



Линоленовая



Линолевая

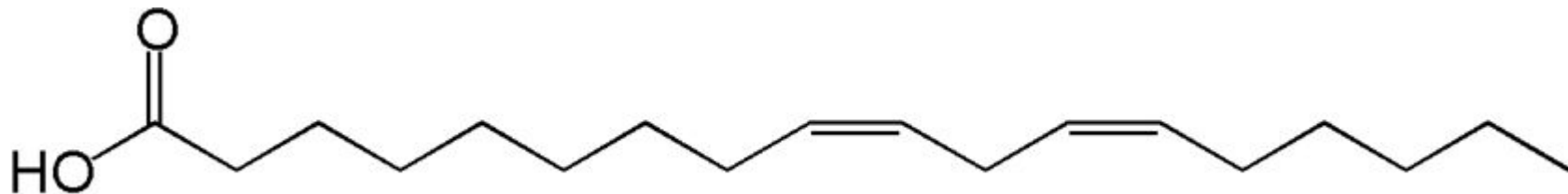
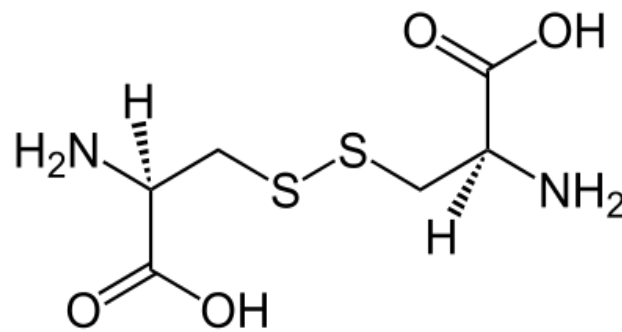


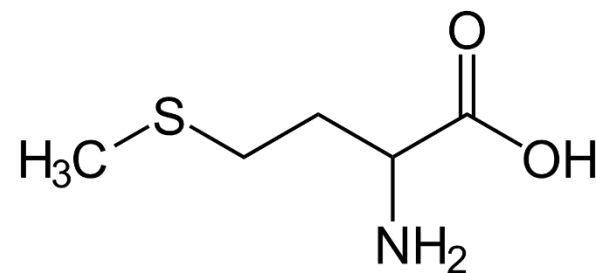
Таблица 3 – Аминокислотный состав семян льна различных сортов

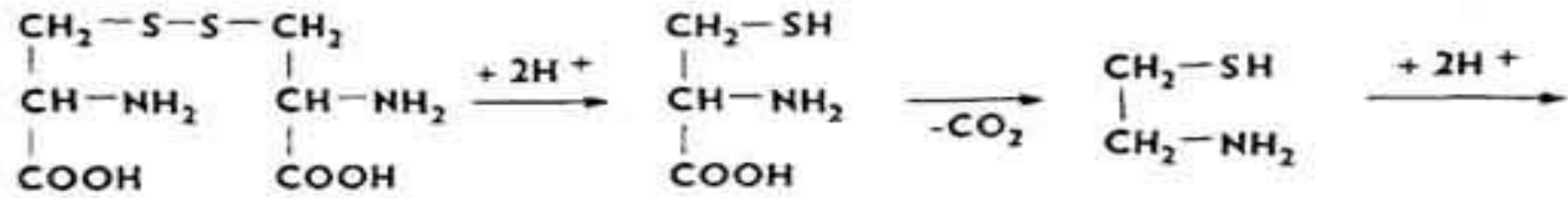
Аминокислота	Исилькульский		Belinka		Санлин	
	мг/100 г	%	мг/100 г	%	мг/100 г	%
Оксипролин	320,0	1,26	380,5	1,32	533,75	1,67
Аспарагиновая к-та	2820,75	1,16	3063,0	10,62	3518,5	11,0
Треонин	860,0	3,40	935,0	3,24	1049,5	3,28
Серин	716,25	2,83	799,25	2,77	887,0	2,77
Глутаминовая к-та	5493,25	21,73	6486,5	22,49	6986,5	21,84
Пролин	1049,5	4,15	1239,75	4,30	1227,5	3,84
Глицин	1573,5	56,22	1815,75	6,29	1965,75	6,15
Аланин	1297,5	5,13	1462,25	5,07	1561,5	4,88
Цистин	197,75	0,78	215,75	0,75	340,25	1,06
Валин	1530,75	6,06	1772,75	6,15	1974,5	6,17
Метионин	214,75	0,85	411,25	1,43	396,5	1,24
Изолейцин	1194,0	4,72	1366,75	4,74	1410,0	4,41
Лейцин	1616,75	6,40	1765,25	6,12	1854,7	5,80
Тирозин	636,0	2,52	640,75	2,22	817,25	2,55
Фенилаланин	1285,25	5,08	1506,5	5,22	1635,5	5,11
Лизин	1093,25	4,32	1271,5	4,41	1401,75	4,38
Гистидин	568,0	2,25	575,75	1,20	688,75	2,15
Аргинин	2718,0	10,75	3029,5	10,50	3622,75	11,33
Минорные	95,25	0,37	106,75	0,35	116,75	0,36
Сумма незаменимых аминокислот	11080,75	43,83	12634,25	43,80	14034,0	43,87
Белок		25,3		28,8		32,0

Цистин



Метионин





Цистин

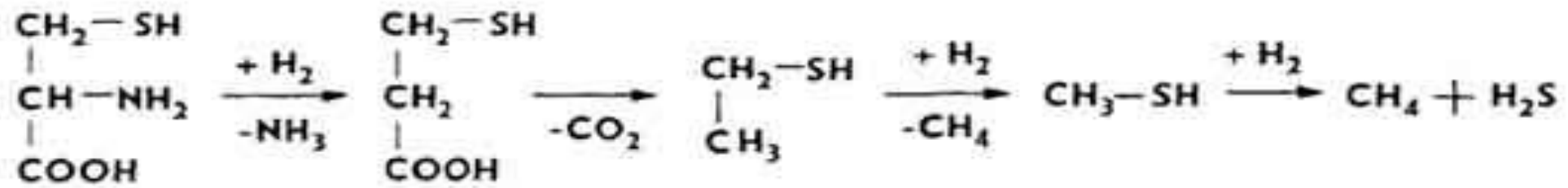
Цистеин

Аминоэтилмеркаптан



Метилмеркаптан

Метиламин



Цистеин

β -Меркапто-
пропионовая
кислота

Этилмеркаптан

Метилмеркаптан

Шероховатость поверхности

Шероховатость поверхности – это совокупность (высота и частота на поверхности) микронеровностей высотой около $0,01.. 0,001$ мкм с шагом меньшим, чем базовая длина l , используемая для её измерения. (Для широкого класса поверхностей горизонтальный шаг неровностей находится в пределах от 1 до 1000 мкм) образующих рельеф поверхности. Шероховатость измеряется в микрометрах.

При определении степени шероховатости пользуются тремя числовыми показателями:

R_a – отклонение профиля (среднее арифметическое);

R_z – высота (глубина) неровности;

l – длина участка поверхности в миллиметрах.

Дислокации в тонких и средних плёнках

Основные механизмы появления дислокаций:

- 1) При сращивании двух островков с кристаллическими решетками, слегка повернутыми относительно друг друга, образуется субграница, состоящая из дислокаций;
- 2) Т.к. подложка и пленка обычно имеют разные параметры решетки, это приводит к смещению атомов пленки и подложки друг относительно друга, разным в разных островках, что может привести к образованию дислокаций при срастании островков;
- 3) Напряжения в пленках могут привести к возникновению дислокаций на границе с подложкой;
- 4) Дислокации, оканчивающиеся на поверхности подложки, могут продолжаться в пленку;
- 5) При коалесценции островков с дефектами упаковки.

Остаточные напряжения — напряжения, которые существуют и уравниваются внутри твёрдого тела после устранения причин, вызвавших их появление. Единица измерения – Па.

$$\sigma = E * (a - a_1) * \Delta T$$

σ - механические напряжения, Па.

E – модуль упругости первого рода (модуль Юнга материала в котором исследуются напряжения)

a, a_1 – коэффициент теплового расширения каждого из пары материалов на 1°C .
 ΔT – разность между температурой материала и средой, при которых исследуются материалы.

Влияние температуры и влажности на процессы старения

Правило Вант-Гоффа

С повышением температуры на каждые 10°C скорость реакции возрастает **в 2 – 4 раза**

$$V_{T_2} = V_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

T_1 – начальная температура;

T_2 – конечная температура;

V_{T_1} , V_{T_2} – скорость реакции при T_1 и T_2 ,

γ – температурный коэффициент скорости реакции ($\gamma = 2 - 4$)

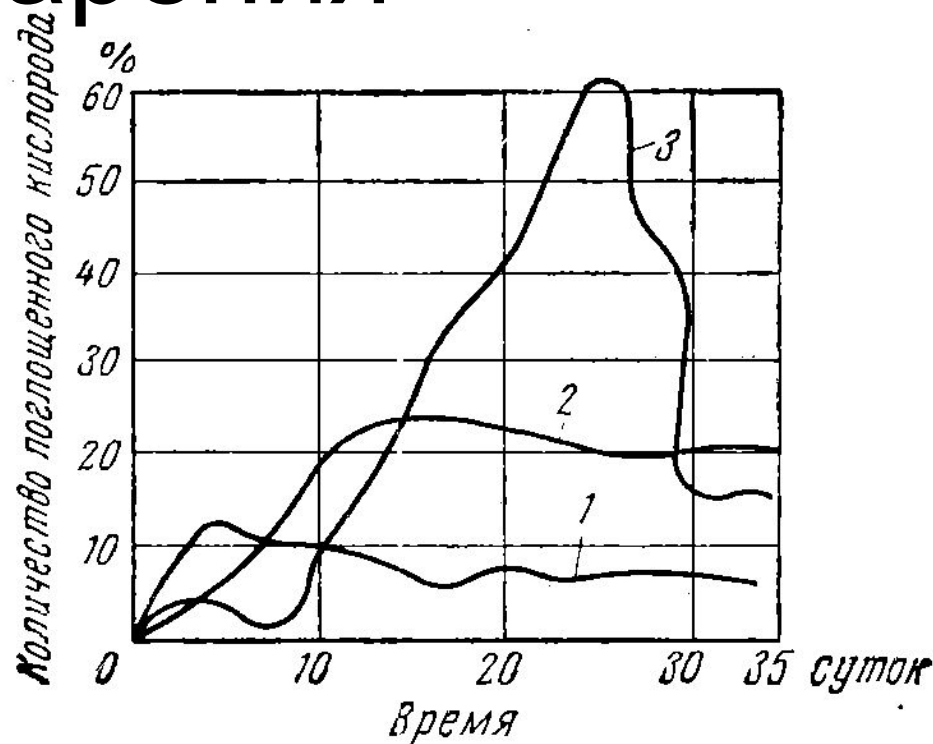


Рис. 89. Зависимость количества поглощенного кислорода от времени высыхания масла:

1 — в сухом воздухе; 2 — в воздухе с нормальной влажностью; 3 — в воздухе, насыщенном влагой

Методика имитации ЧП при помощи восстановления кремния и пиролиз органики

- 1) Карандашом намечаем места будущих «черных пятен». Располагаем пятна так, чтобы их количество изменялось соответственно: от большего к меньшему - от края к центру зеркала.
- 2) Помещаем зеркало в вакуум (или в бескислородную атмосферу)
- 3) Направляем луч лазера с достаточной мощностью на отмеченные участки и прогреваем до образования черных точек, видимых с «лицевой» стороны зеркала.
- 4) Повторяем процедуру требуемое количество раз.

Во время направления луча лазера, через некоторый момент времени, происходит нагревание поверхности и образование черных точек (черный).



белый)

Метод электролитического «старения» зеркала

1. В водный раствор Na_2SO_4 помещаем зеркало с очищенной алюминиевой поверхностью.
2. Подключаем зеркало к источнику тока в качестве анода (+). Подключаем катод (например, из меди).
 - Напряжение в источнике тока – 4-5В.
 - Время травления – 20-30 секунд.
3. Отключаем источник тока, выниманием зеркало из р-ра. Моем, сушим, красим со стороны подложки.

