

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА И СИТАЛЛОВ

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия
для студентов учреждений высшего образования
по специальности 1-48 01 01 «Химическая технология
неорганических веществ, материалов и изделий»
специализации 1-48 01 01 06
«Технология стекла и ситаллов»*

Минск 2017

УДК 666.1(075.8)

ББК 35.41я73

П17

Рецензенты:

кафедра «Лазерная техника и технология» Белорусского
национального технического университета (заведующий
кафедрой доктор физико-математических наук,
профессор *Н. В. Кулешов*);

главный научный сотрудник научно-исследовательской
лаборатории «Техническая керамика и наноматериалы»
Гомельского государственного технического
университета им. П. О. Сухого
доктор химических наук *Е. Н. Подденежный*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или
ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образо-
вания «Белорусский государственный технологический университет».*

Папко, Л. Ф.

П17 Химическая технология стекла и ситаллов : учеб.-метод.
пособие для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая
технология неорганических веществ, материалов и изделий»
специализации 1-48 01 01 06 «Технология стекла и ситаллов» /
Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко. – Минск : БГТУ, 2017. – 150 с.
ISBN 978-985-530-630-7.

В учебно-методическом пособии приведена классификация стекол по их химическому составу и назначению, изложены принципы выбора состава стекла и используемых сырьевых материалов для получения стеклоизделий различного назначения и методы расчета составов шихты. Издание включает методы расчета физико-химических и технологических свойств стекол по их химическому составу, а также содержит справочные данные, необходимые для проведения расчетов свойств стекол и технологических расчетов.

УДК 666.1(075.8)

ББК 35.41я73

ISBN 978-985-530-630-7 © УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2017
© Папко Л. Ф., Дяденко М. В., 2017

ПРЕДИСЛОВИЕ

В учебно-методическом пособии по дисциплине «Химическая технология стекла и ситаллов» приведена классификация стекол по их химическому составу и назначению, изложены принципы выбора состава стекла и сырьевых материалов для получения стеклоизделий различного назначения. Издание включает основные методы расчета состава стекольной шихты по заданному составу стекла для варки стекол различного назначения, а также состава стекла по заданному составу шихты. Практические навыки расчета шихты являются одними из основных в работе инженера-технолога.

Данное пособие включает ряд методик расчета технологических и физико-химических свойств стекол по их химическому составу. Особое внимание уделено методам расчета термических и оптических свойств А. А. Аппена и Л. И. Демкиной, которые широко используются в технологии стекла. Кроме этого, изложены методы расчета следующих свойств: технологических (вязкость, поверхностное натяжение, плотность), механических (модуль упругости, коэффициент Пуассона, твердость), электрических (электрическая проводимость, диэлектрическая проницаемость).

Наличие надежных расчетных методов позволяет оперативно, без проведения дорогостоящих экспериментальных работ определить свойства стекол при разработке новых составов и корректировке промышленных. Расчетные методы используются как в научно-исследовательской работе, так и в практической работе инженера-технолога.

Методики расчета температурной зависимости вязкости стекол и режимов отжига позволяют определить параметры основных технологических процессов при производстве стеклоизделий. В издании приведена также методика расчета материального баланса получения стеклоизделий.

Настоящее учебно-методическое пособие содержит справочные данные, необходимые для проведения расчетов свойств стекол по заданному химическому составу, а также технологических расчетов.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ СТЕКОЛ

Стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава независимо от их химического состава и температурной области затвердевания и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное является обратимым.

В стеклообразном состоянии можно получить как органические, так и неорганические вещества. В состав неорганических стекол могут входить почти все элементы периодической системы Д. И. Менделеева.

Существуют различные классификации стекол:

- по химическому составу;
- по основному стеклообразующему оксиду;
- по области применения.

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ СТЕКОЛ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ

Все известные неорганические стекла по химическому составу можно подразделить на несколько типов: элементарные, оксидные, галогенидные, халькогенидные, стекла на основе кислородных солей (сульфатные, нитратные, карбонатные), металлические и смешанные (приложение А).

Элементарными называют стекла, состоящие из атомов одного элемента. В стеклообразном состоянии можно получить серу, селен, мышьяк, фосфор, а при сверхвысоких скоростях охлаждения и некоторые металлы.

Из элементарных стекол промышленное применение находит стеклогуглерод, имеющий уникальные свойства. Он способен оставаться в твердом состоянии вплоть до 3700°C , имеет низкую плотность 1500 кг/м^3 , обладает высокой механической прочностью, электропроводностью, высокой химической устойчивостью. Стеклогуглерод получают путем длительного пиролиза органических смол. Однако его лишь условно относят к элементарным стеклам, поскольку в нем всегда содержится кислород (до 6%).

К **галогенидным** относят стекла на основе фтористого бериллия BeF_2 и хлористого цинка ZnCl_2 .

Чистый BeF_2 характеризуется высокой устойчивостью стеклообразного состояния, которая снижается по мере добавления фторидов: AlF_3 , MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . Фтористому бериллию свойственна высокая гигроскопичность, поэтому для повышения химической устойчивости галогенидных стекол содержание BeF_2 ограничивают 30–40 мол. %.

Наиболее ценное качество фторбериллатных стекол – их высокая устойчивость к действию жестких излучений (ультрафиолетовое, рентгеновское, γ -лучи), а также к таким средам, как F^- и HF . Они обладают повышенным пропусканием в ИК-области спектра (до 5,5 мкм), величина ТКЛР находится в пределах $(50\text{--}300) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Показатель преломления таких стекол низкий, а при высоком содержании BeF_2 может быть меньше, чем у воды ($n_D = 1,275$ и $1,330$ соответственно).

Стекло можно получить на основе ZnCl_2 , для устойчивости стеклообразного состояния в состав стекла добавляют KCl , KBr , KI .

Халькогенидными называют стекла, образованные из сульфидов, селенидов и теллуридов. Известны стекла на основе сульфидов мышьяка (As_2S_3) и сурьмы (Sb_2S_3), селенидов (As_2Se_3 , Sb_2Se_3), теллуридов (As_2Te_3).

Все халькогенидные стекла непрозрачны для видимого света, но отличаются прозрачностью в широкой инфракрасной области спектра. Область пропускания сульфидных стекол составляет 1,0–11,5 мкм, селенидных – 1–15 мкм. Стекла обладают электронной проводимостью как в твердом, так и в расплавленном состоянии.

Халькогенидные стекла быстро и легко кристаллизуются, поэтому для перевода расплавов в стеклообразное состояние необходимо их охлаждать со скоростью от 1 до $200^\circ\text{C}/\text{с}$. Стекла легкоплавки ($T_{\text{н. размягч.}} \text{As}_2\text{Se}_3 = 187^\circ\text{C}$), но окисляются, поэтому их плавят в вакууме в кварцевых ампулах. ТКЛР халькогенидных стекол находится в пределах от $140 \cdot 10^{-7}$ до $340 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Халькогенидные стекла, благодаря прозрачности в инфракрасной области спектра и высоким значениям сопротивления и фоточувствительности, применяются для изготовления электрофотографических пластин передающих телевизионных трубок и записи голограмм, в твердотельных лазерах, в качестве запоминающей среды компакт-дисков и DVD.

Кроме этого, данный тип стекол находит широкое использование для создания phase-changememory – нового типа энергонезависимой памяти на основе фазового перехода (также известна как PCM, PRAM, PCRAM, Ovonic Unified Memory, Chalcogenide RAM и C-RAM).

Оксидными называют стекла, главными компонентами которых являются соединения с кислородом. Типичными стеклообразователями являются SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 .

Оксидные стекла в зависимости от вида стеклообразующего оксида подразделяют на силикатные, боратные, боросиликатные, фосфатные, германатные стекла и т. д. В конец термина выносится название главного стеклообразующего оксида. Например, алюмо-боросиликатное и алюмосиликоборатное предполагает, что в первом случае главенствующая роль принадлежит SiO_2 , а во втором – B_2O_3 . При построении полного наименования сначала перечисляются оксиды одновалентных элементов (Li_2O , Na_2O , K_2O и др.), затем двухвалентных, далее – оксиды R_mO_n .

Из оксидных стекол в практике основную роль играют силикатные стекла, составляющие 95% всех промышленных стекол массового производства. Фосфатные составы используют в производстве технических и оптических стекол, эмалей, изделий радиоэлектронной промышленности. Боратные стекла отличаются высокими электроизоляционными свойствами. Боросиликатные стекла применяют для производства оптических, термически устойчивых и электровакуумных изделий. Из германатных стекол изготавливают специальные технические изделия.

Силикатные стекла. Решающее преимущество силикатных стекол обусловлено их невысокой стоимостью, доступностью сырья, достаточно высокой химической устойчивостью, сравнительной простотой промышленного производства. Исключением является производство чистого кварцевого стекла, которое связано с серьезными технологическими трудностями, обусловленными весьма высокими температурами синтеза, составляющими порядка 2000°C .

Стеклообразующие составы двойных систем, за редким исключением ($\text{PbO} - \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$), также не находят применения из-за высокой склонности к ликвации и кристаллизации, низких технологических качеств. Промышленные стекла синтезируются на основе сложных систем (от 3 до 10 компонентов).

Среди многообразия силикатных стекол наиболее распространены натрий-кальций-силикатные стекла с добавками MgO и Al_2O_3 .

Боратные стекла. Стеклообразный B_2O_3 получают путем плавления борной кислоты H_3BO_3 при температуре $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$. На свойства борного стекла значительное влияние оказывает степень его обезвоживания (например, ТКЛР изменяется от $143 \cdot 10^{-7}$ до $159 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Борное стекло является очень гигроскопичным. Во многих двойных системах $\text{MeO} - \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Me}_m\text{O}_n - \text{B}_2\text{O}_3$ наблюдаются явления несмешиваемости в расплавленном состоянии.

Боратные стекла сильно поглощают тепловые нейтроны, обладают высокой рентгенопрозрачностью, устойчивы к воздействию паров щелочных металлов (Na , Cs), отличаются высокими электроизоляционными свойствами, в особенности бесщелочные.

Фосфатные стекла. Вследствие высокой летучести при температуре плавления стеклообразный P_2O_5 можно получить лишь в запаянном сосуде.

В системах $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ и $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3$ области стеклообразования практически отсутствуют. Лишь в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ получено стекло, близкое по составу к $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{P}_2\text{O}_5$.

Вследствие высокой летучести P_2O_5 верхняя граница стеклообразования фосфатных систем при плавке в открытых тиглях обычно не превышает 70 мол. % P_2O_5 . Как правило, получают трех-, четырехкомпонентные и более сложные фосфатные стекла. Особенно полезным компонентом фосфатных стекол считается оксид алюминия, который резко улучшает их физико-химические и технологические свойства.

В ультрафиолетовой и видимой областях спектра фосфатные стекла имеют высокую прозрачность, устойчивы к плавиковой кислоте и ее парам, используются в качестве теплозащитных, поскольку поглощают ИК-излучение.

Фосфатные стекла известных составов характеризуются чистотой окраски. На основе фосфатных систем получают оптические стекла с высоким показателем преломления n_D и высоким коэффициентом дисперсии ν_D .

Фосфатные стекла могут быть как тугоплавкими, синтезированными на основе системы $\text{MeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$, так и легкоплавкими (стекла включают Li_2O , Na_2O , PbO , F^-).

К недостаткам фосфатных стекол относят большую склонность к кристаллизации, малую химическую устойчивость к обычным реагентам, высокую летучесть и стоимость.

Германатные стекла. Являются аналогами силикатных стекол и отличаются от последних сильно выраженной способностью к переходу в стеклообразное состояние, более низкими температурами плавления (не выше 1185°C) и невысокой химической устойчивостью. Германатные стекла обладают повышенной устойчивостью к интенсивным ионизирующим излучениям, поглощают рентгеновские лучи и прозрачны для ИК-диапазона. Вследствие низкой химической устойчивости и дефицитности GeO_2 германатные стекла не имеют широкого практического применения.

Алюминатные стекла. Основой получения алюминатных стекол служит эвтектика между $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, плавящаяся при 1400°C . Состав эвтектики 55 мас. % Al_2O_3 и 45 мас. % CaO . В качестве добавок вводят Na_2O , K_2O , MgO , SrO , BaO , а для снижения кристаллизационной способности – 5–7 мас. % SiO_2 .

Металлические стекла. Жидкие металлы не склонны к переохлаждению с образованием стекла. Но некоторые металлические сплавы удается перевести в стеклообразное состояние при очень высоких скоростях охлаждения, составляющих порядка 10^6 – 10^8 К/с.

Металлические стекла образуются при закалке расплавов лишь в некоторых системах, не менее чем из двух различных элементов, один из которых является типичным металлом [М] – Fe, Ca, Ni, Pd, а другой занимает промежуточное положение между проводниками и диэлектриками [П] – Si, P, B. В большинстве случаев составы металлических стекол отвечают составам низкотемпературных эвтектик $\text{M}_3\text{П}$, $\text{M}_4\text{П}$, $\text{M}_5\text{П}$. Так, в системе Pd – Si область стеклообразования ограничена содержанием кремния: Si = 15–25 мас. %.

Получены металлические стекла в тройных системах Au – Ge – Si, Pd – Au – Si, Ti – Nb – B, Co – Bi – Si, Fe – Ni – B и Fe – Ni – B – P.

Металлические стекла обладают высокой прочностью и пластичностью, более высокой, чем у металлов, химической устойчивостью, способны выдерживать 50%-ную деформацию сдвига до разрушения по пластическому механизму.

Со- и Fe-содержащие стекла обладают низкой коэрцитивной силой, легко намагничиваются и размагничиваются, что позволяет их использовать в элементах памяти.

Стекла на основе кислородных солей. Известен один сульфат, образующий стекло, – KHSO_4 . Он имеет низкую температуру плавления (207°C), характеризуется малым изменением объема при плавлении и высокой энтальпией плавления. Устойчивые стекла получены в двойных и тройных сульфатных системах, содержащих K_2SO_4 , ZnSO_4 , CuSO_4 ($\text{Ti}_2\text{SO}_4 - \text{ZnSO}_4$, $\text{ZnSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{CuSO}_4 - \text{Ti}_2\text{SO}_4 - \text{ZnSO}_4$, $\text{Ti}_2\text{SO}_4 - \text{ZnSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{ZnSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4$).

Получение нитратных стекол является возможным на основе систем, состоящих из двух и более нитратов. Причем такие системы должны содержать одновременно нитраты одно- и двухвалентных металлов. Температуры плавления нитратных стекол составляют $170\text{--}250^\circ\text{C}$. С уменьшением температуры ликвидуса вязкость таких стекол быстро повышается.

Карбонатные стекла получают в системе $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{MgCO}_3$ в условиях высоких давлений, предотвращающих диссоциацию карбонатов. Такой тип стекол можно получить и на основе смесей MnCO_3 , PbCO_3 и CaCO_3 .

Оксинитридные стекла. Получают при замене в шихте некоторого количества оксида на соответствующий нитрид ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlN}$ и др.) и осуществлении варки стекла в среде азота.

Иногда такие стекла получают путем термической обработки пористого силикатного стекла в азотноаммиачной среде при температуре $500\text{--}1050^\circ\text{C}$ в течение 16 ч и последующего уплотнения обжигом при 1350°C . При этом азот химически внедряется в структуру стекла, значительно изменяя его свойства. В частности, возрастают показатели таких свойств, как вязкость, твердость, электросопротивление, химическая устойчивость.

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ СТЕКОЛ ПО ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

По области применения различают следующие типы стекол.

1. Архитектурно-строительное стекло: листовое стекло, в том числе узорчатое, цветное листовое, ламинированное, закаленное; армированное; стеклянные блоки; пеностекло.

2. Полое стекло: тарное стекло, сортовое стекло.

3. Техническое стекло: кварцевое стекло, электровакуумное стекло, светотехническое стекло, оптическое стекло, химико-лабораторное стекло, медицинское стекло, стеклянное волокно, стеклянные трубки.

4. Эмали.

5. Ситаллы.

Химические составы стекол указанного назначения приведены в приложении Б.

Архитектурно-строительное стекло. К нему относят листовое строительное и декоративное стекло (бесцветное и окрашенное, армированное, узорчатое, теплопоглощающее, теплоотражающее, теплоизоляционное), закаленное (упрочненное), ламинированное стекло, стеклоблоки, которые представляют собой стеклянные пустотелые блоки, полученные сваркой двух отпрессованных стеклянных коробок, пеностекло – тепло- и звукоизоляционный материал из стекла, пронизанного порами.

Наиболее распространенным методом получения листового стекла является флоат-способ.

Узорчатое и армированное стекло, а также утолщенное листовое стекло, используемые в качестве облицовочного материала, изготавливают методом проката.

Ламинированное стекло состоит из двух или нескольких листов стекла и эластичных прозрачных прокладок между ними и предназначено для безопасного остекления транспортных средств и специальных приборов.

Упрочненное стекло получают из обычного стекла либо путем его термической обработки – закалки, либо способом ионного обмена.

Полое стекло. К *тарному стеклу* относят стеклянные полые изделия, предназначенные для разлива, упаковки, хранения и транспортировки различных продуктов в пищевой, химической, медицинской и парфюмерной промышленности.

Составы тарных стекол регламентируются СТБ ГОСТ 52022-2003 (приложение Б).

Химические составы тарных стекол преимущественно содержат оксиды SiO_2 , Na_2O и CaO . Для улучшения выработочных и физико-химических свойств в составы таких стекол вводят MgO и Al_2O_3 .

Стекланную тару классифицируют по размеру горла, цвету стекла, типу венчика и назначению. По размеру горла различают узкогорлую (с внутренним диаметром горла до 30 мм) и широкогорлую (с внутренним диаметром горла свыше 30 мм) тару.

Узкогорлая тара (бутылки) используется, как правило, для розлива, хранения и транспортирования жидких продуктов, алкогольных и безалкогольных напитков.

Широкогорлая тара (банки и бутылки) предназначена для расфасовки полужидких и твердых продуктов (молочных, консервированных и др.). Вырабатывают широкогорлую тару различной вместимости из прозрачного или окрашенного стекла.

К стекланной таре относится также ряд других изделий, используемых для расфасовки, хранения и транспортирования химических реактивов – бутылки, посуда для хранения и отпуска медикаментов (узкогорлые материальные и рецептурные склянки), посуда для парфюмерной продукции (узкогорлая и широкогорлая тара для духов, одеколонов, парфюмерных паст).

К *сортовому стеклу* относят обширный класс стеклоизделий, предназначенных для употребления в быту, хранения и розлива жидких пищевых продуктов, декоративного оформления жилых помещений и культурно-бытовых учреждений.

По основным признакам изделия из сортового стекла можно классифицировать следующим образом:

- по назначению (столовая посуда, посуда для вина и напитков, художественно-декоративные изделия);
- по способу выработки (выдувные, прессовывдувные, прессованные; изделия, полученные методом свободного выдувания; скульптурные изделия);
- по способу механической обработки (художественно оформленные в процессе выработки; гравированные, шлифованные, огненно-полированные; художественно-декорированные эмалями и красками);
- по виду стекла (бесцветные, хрустальные, цветные (окрашенные в массу и накладные)).

Хрустальные стекла должны обладать повышенным показателем преломления и светопрозрачностью в сравнении с обычным сортовым стеклом. Добиваются указанных свойств стекол введением в их составы оксида свинца PbO в количестве 18–24 мас. %, а также K_2O , ZnO , BaO .

Изделия из сортового стекла получают методами ручного и механизированного формования с последующей декоративной обработкой либо без нее.

Техническое стекло. К *электровакуумному и электротехническому стеклу* относят стеклянные детали электровакуумных приборов различного вида и назначения, а также стекло для рентгеновской и электронной техники, интегральных схем и т. д. В данном случае стекло играет роль конструктивного материала или рабочего элемента – диэлектрика, полупроводника, компонента резистора. Составы электровакуумных и электротехнических стекол весьма разнообразны.

К *светотехническим стеклам* относят стекла, предназначенные для изменения интенсивности и характера спектра, а также направления проходящего через них светового потока. К ним относят светофильтры, стекла, прозрачные в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

К *оптическим* относят стекла, из которых изготавливают изделия, формирующие оптическое изображение или преобразующие в заданном направлении пучки световых лучей. Они отличаются разнообразием оптических характеристик и высокой степенью однородности оптических свойств. Первого достигают, сочетая самые различные оксиды и соединения, позволяющие синтезировать стекла во многих системах, второго – специальными методами варки, отжига и контроля на всех стадиях производства.

Оптические стекла принято делить на марки и типы. *Маркой* стекла называют оптическое стекло определенного химического состава, характеризующееся показателем преломления n_e , средней дисперсией $n_F - n_C$ и коэффициентом дисперсии v_e . Группу марок оптических стекол, располагающихся определенным образом в пределах ограниченной области диаграммы $n_e - v_e$ (диаграммы Аббе), называют *типом* стекол. Наименование марок стекол образуется из первых букв обозначения типа стекла и его порядкового номера. Выпускаемые оптические стекла делятся на 16 типов.

Легкие кроны (ЛК) характеризуются показателем преломления $n_e < 1,5$, коэффициентом дисперсии $v_e > 65$ и содержат оксиды кремния (50–80 мас. %), бора (до 10 мас. %), калия (до 20 мас. %) и в ряде случаев до 12 мас. % фтора.

Особые кроны (ОК) с величиной $n_e = 1,5 - 1,6$ и $v_e > 70$ синтезируют на основе фторидов элементов I, II и III групп периодиче-

ской системы и метафосфатов бария и алюминия. Такие стекла отличаются повышенной дисперсией в синей области спектра.

Фосфатные кроны (ФК) представляют собой стекла с показателем преломления $n_e = 1,54\text{--}1,60$ и коэффициентом дисперсии $\nu_e = 64\text{--}70$. Их получают на основе фосфорного ангидрида (45–70 мас. %) и оксидов II и III групп периодической системы элементов.

Тяжелые фосфатные кроны (ТФК) – это стекла, у которых величина $n_e > 1,6$, а $\nu_e > 62$, они имеют тот же химический состав, что и стекла марки ФК, однако доля фосфорного ангидрида (P_2O_5) снижена до 30–40 мас. %.

Стекла марки *кроны* (К) характеризуются $n_e = 1,50\text{--}1,54$ и $\nu_e = 66\text{--}55$ и представляют собой боросиликатные стекла, включающие оксиды кремния (65–75 мас. %), бора (0–25 мас. %), калия (3–15 мас. %), натрия (2–12 мас. %), алюминия (до 5 мас. %) и 1–3 мас. % оксидов бария, кальция, стронция, магния и свинца.

Баритовые кроны (БК) имеют $n_e = 1,530\text{--}1,575$, $\nu_e = 65\text{--}55$, содержат в своем составе оксиды кремния (50–65 мас. %), бора (3–20 мас. %), бария (15–30 мас. %), цинка (0–12 мас. %), калия (5–10 мас. %) и натрия (1–3 мас. %).

Тяжелые кроны (ТК) характеризуются величиной показателя преломления $n_e = 1,56\text{--}1,66$, коэффициента дисперсии $\nu_e = 64\text{--}50$. Такие стекла получают на основе тройной системы, включающей оксиды кремния (20–50 мас. %), бора (3–20 мас. %) и бария (30–50 мас. %). В качестве легирующих добавок в их состав могут входить оксиды алюминия, кальция, цинка (до 10 мас. %), свинца, титана (3–5 мас. %) и др.

К *сверхтяжелым кронам* (СТК) относят оптические стекла с показателем преломления $n_e = 1,66\text{--}1,80$; $\nu_e = 58\text{--}45$, синтезированные на основе оксидов бора (15–40 мас. %), кремния (0–25 мас. %), лантана (15–45 мас. %) и бария (0–50 мас. %). Увеличение n_e в данном типе стекол достигается путем снижения содержания оксидов SiO_2 и BaO или полной их заменой оксидами с высокими значениями n_e и ν_e : оксидами лантана, иттрия, циркония и тантала.

Основой для синтеза стекол марок *легкие флинт* (ЛФ), *флинт* (Ф), *тяжелые* (ТФ) и *сверхтяжелые флинт* (СТФ) является тройная система, включающая оксиды кремния, свинца и оксиды щелочных металлов.

К изделиям из **химико-лабораторного стекла** относят химическую посуду, приборы и приспособления, а также аппараты, применяемые в лабораторной практике. Промышленные химико-лабораторные стекла являются многокомпонентными силикатными стеклами, отличающимися пониженным содержанием оксидов щелочных металлов и присутствием таких оксидов, как B_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , повышающих химическую устойчивость стекла.

Из термического стекла изготавливают термометры, ртутные переключатели, термоконтакты.

К **медицинскому стеклу** относятся изделия, предназначенные для упаковки и хранения лекарственных средств, инъекционных и бактериологических растворов. Составы этих стекол характеризуются повышенным содержанием оксидов SiO_2 , Al_2O_3 и B_2O_3 и пониженным – оксидов щелочных (Na_2O , K_2O , Li_2O) и щелочно-земельных металлов (CaO , MgO , BaO).

Составы медицинских стекол различных марок должны соответствовать ГОСТ 19808 (приложение Б).

Изготовление **стекловолокна** и изделий из него основано на способности расплавленной стекломассы вытягиваться в тонкие нити. Различают стекловолокно непрерывное и штапельное (длина нити составляет до 100 см). Для получения непрерывного волокна используют стекла различных типов: бесщелочные алюмосиликатные стекла (тип Е) для материалов электроизоляционного назначения; натриево-кальциево-силикатные стекла (тип С) для тепло- и звукоизоляционных материалов; магниюалюмосиликатные (тип S) для высокопрочных материалов, используемых в качестве наполнителей стеклопластиков и др.

Стекланные трубки представляют собой полые прозрачные изделия с диаметром 0,1–40,0 мм и толщиной стенок 1–2 мм, которые используют главным образом как полуфабрикат для изготовления химико-лабораторных, медицинских, электровакуумных и других изделий. Основными изделиями медицинского назначения, изготавливаемыми из стеклянной трубки, являются ампулы, флаконы вместимостью до 50 мл и цилиндры для шприцев. Переработкой из стеклотрубки получают также пробирки, пипетки, бюретки, стаканы.

Химические составы и свойства стекол для стеклотрубок весьма разнообразны. Как правило, применяют стекла, характеризующиеся повышенной химической устойчивостью и термо-

стойкостью. Так как практически все виды стеклотрубок подвергают термической обработке на стеклодувной горелке, стекла для их изготовления должны обладать малой склонностью к кристаллизации.

Эмаль. Стекловидный материал, который предназначен для получения покрытий по металлу.

Основой эмалей являются щелочные алюмоборосиликатные стекла при достаточно высоком содержании оксидов щелочных металлов и оксида бора. Составы эмалей включают, мас. %: SiO_2 – 37–50, B_2O_3 – 10–20, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 12–20, Al_2O_3 – 2–12.

По основным функциям эмали подразделяются на грунтовые, покровные, безгрунтовые (однослойные), декоративные.

Грунтовая эмаль представляет собой промежуточный слой между металлом и покровной эмалью, обеспечивающий прочное соединение этих различных по своей природе материалов. Для прочного сцепления с металлом в грунты вводят оксиды сцепления – CoO , NiO .

Покровные эмали наносятся на слой грунтовой эмали и обеспечивают требуемые потребительские и декоративные свойства покрытия. Глушение достигается главным образом за счет кристаллизации при введении в шихту глушителей – соединений, которые хорошо растворяются в расплаве при варке стекла и кристаллизуются при обжиге покрытия (TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , соединения фтора).

Декоративные эмали служат для нанесения рисунков, узоров, надписей на эмалированные изделия. Они состоят из легкоплавкой фритты и окрашивающих пигментов.

Эмали используют при производстве посуды, бытовой техники, санитарно-технических и архитектурно-строительных изделий, химической и нагревательной аппаратуры, изделий медицинского и фармацевтического назначения; в микроэлектронике и электротехнике; для изготовления ювелирных изделий и др.

По составу защищаемого металла эмали предназначаются для черных металлов (малоуглеродистые и легированные стали и сплавы, чугун), легких металлов (алюминий, титан, магний, ниобий и их сплавы), цветных и благородных металлов (медь, серебро, золото, платина и их сплавы).

По способам нанесения подразделяют: эмали для шликерного и пудрового нанесения; эмали для нанесения в полях высоких напряжений электростатическим, электрофоретическим способом.

Ситаллы. Представляют собой стеклокристаллические материалы, получаемые на основе стекла путем направленной регулируемой объемной кристаллизации. Количество кристаллической фазы в ситаллах может изменяться в широких пределах – от 10 до 90%.

Ситаллы характеризуются тоннокристаллической структурой (размер кристаллов – 0,01–1,00 мкм). Кристаллизация стекла вызвана введением в его состав добавок различных веществ (стимуляторов кристаллизации), например, TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , фторидов, сульфидов и др. Фазовый состав и соответственно свойства ситаллов могут регулироваться при изменении химического состава стекла и режима его термообработки.

Технические ситаллы с высокой термостойкостью получены на основе систем $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с выделением в качестве основных кристаллических фаз кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, сподумена $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, твердых растворов между эвкриптитом $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и сподуменом $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$.

Ситаллы с высокими диэлектрическими свойствами содержат в качестве основных кристаллических фаз кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, цельзиан $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, диопсид $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Высокопрочные ситаллы образованы на основе системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, при этом фазовый состав представлен муллитом и шпинелью $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Пироксеновые ситаллы получены на основе горных пород (петроситаллы) и отходов производств (шлакоситаллы, золоситаллы). Особенностью их фазового состава является выделение твердых растворов на основе диопсида (пироксенов).

2. РАСЧЕТ ШИХТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКОЛ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

2.1. ВЫБОР СОСТАВА СТЕКЛА И ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выбор состава стекла определяется его назначением. В приложении Б приведены промышленные составы стекол для производства таких массовых видов изделий, как листовое стекло, стеклянная тара, сортовой посуды, изделий медицинского назначения и т. д. В исследовательской работе выбор составов определяется целью исследования и проводится на основе анализа литературных данных.

Сырьевые материалы для производства стеклоизделий делят на основные и вспомогательные. С основными сырьевыми материалами вводятся компоненты, входящие в химический состав стекла. Вспомогательные сырьевые материалы обеспечивают улучшение качества стекла и ускорение процессов стекловарения. К ним относятся осветлители, ускорители, обесцвечиватели, окислители, восстановители, красители.

Качество сырьевых материалов регламентируется стандартами и техническими условиями.

Пригодность сырья для приготовления стекольной шихты оценивается по следующим показателям:

- содержание основного вещества;
- наличие оксидов железа и других красящих примесей;
- однородность по химическому и гранулометрическому составу.

Основным показателем чистоты сырьевых материалов является содержание в них оксидов железа, которые придают стеклу нежелательную окраску.

Основные сырьевые материалы. Основным материалом для ввода в стекло SiO_2 является кварцевый песок. Для стекловарения применяют кварцевые пески, содержащие не менее 95% кремнезема. В соответствии с ГОСТ 22551 кварцевые пески для стекольной промышленности делятся на 17 марок по содержанию оксидов кремния и железа. Требования к кварцевым пескам различных марок и области их применения приведены в табл. 1.

В обозначении марок буквы означают: ООВС – для особо ответственных изделий высокой светопрозрачности; ОВС – для ответственных изделий высокой светопрозрачности; ВС – для изделий высокой светопрозрачности; С – для изделий светопрозрачных; Б – для бесцветных изделий; ПБ – для полубелых изделий; ПС – для изделий пониженной светопрозрачности.

Таблица 1

Марки кварцевых песков

Марка	Содержание, мас. %		Область применения
	SiO ₂ , не менее	Fe ₂ O ₃ , не более	
ООВС-010-В	99,8	0,010	Производство оптического стекла, свинцового хрусталя, художественных изделий
ООВС-015-1	99,3	0,015	Изготовление светотехнического стекла; бесвинцового хрусталя, изделий из сортового стекла, силикатов натрия
ОВС-020-В	99,0	0,020	
ОВС-025-1А	98,5	0,025	
ВС-030-В	98,5	0,030	Производство листового и технического стекла; стеклоблоков, проката; стекловолокна; лабораторного, медицинского стекла; бесцветной стеклотары, светотехнического стекла, силикатов натрия
ВС-040-1	98,5	0,040	
ВС-050-1	98,5	0,050	
С-070-1	98,5	0,07	
С-070-2	98,5	0,07	Изготовление технического стекла, стеклоблоков, стекловолокна
Б-100-1	98,5	0,10	Производство силикат-глыбы, стекловолокна для электротехники, изоляторов, стеклотары из полубелого стекла
Б-100-2	95,0	0,10	
ПБ-150-1	98,0	0,15	Изготовление пеностекла, стекловолокна строительного назначения
ПС-250	95,0	0,25	

Первые три цифры марок означают содержание оксида железа в тысячных долях массовых процентов; четвертая цифра или буква – сорт продукции данной марки (высший, первый, второй). Например, кварцевый песок марки ООВС-015-В содержит не более 0,015 мас. % Fe₂O₃.

Для введения в состав стекол Al₂O₃ используются технический глинозем, полевой шпат, каолин. Для варки бесцветных стекол с высоким светопропусканием, а также бесщелочных стекол применяется технический глинозем. При использовании полевых шпа-

тов температура варки снижается, потому что они содержат химически связанные с Al_2O_3 оксиды Na_2O , K_2O . Полевые шпаты применяются для варки листовых стекол, при получении гранулята для пеностекла и др. Каолин используется при производстве стекловолокна.

Для введения в состав стекла оксидов CaO и MgO используют мел и доломит. Наличие в составе доломита месторождения «Руба», мела Волковысского месторождения примесей оксидов железа ограничивает применение данного сырья составами тарных, листовых стекол. При варке оптического, сортового, светотехнического стекла используют синтетическое сырье, например магнезию жженую, магний углекислый, кальций углекислый.

Оксиды щелочных металлов (Na_2O , K_2O) вводят через соду кальцинированную, сульфат натрия, поташ, селитру натриевую и калиевую.

Требования к основным сырьевым материалам, установленные нормативными документами, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Марки сырьевых материалов

Материал, марка	Нормативный документ	Содержание компонентов, мас. %
Глинозем марки Г-00	ГОСТ 6912	SiO_2 , не более 0,02
		Fe_2O_3 , не более 0,03
Материалы полевошпатовые марки ПШС-0,25-20	ГОСТ 13451	Al_2O_3 , не менее 20
		Fe_2O_3 , не более 0,25
Мел химически осажденный, 1-й сорт	ГОСТ 8253	$CaCO_3$, не менее 99,4
		Fe_2O_3 , не более 0,1
Мел мелкогранулированный	ТУ Республики Беларусь 590118065	$CaCO_3 + MgCO_3$, не менее 92
		$Fe_2O_3 + Al_2O_3$, не более 2
Мука известняковая (доломитовая) для стекольного производства	ГОСТ 14050	$CaCO_3 + MgCO_3$, не менее 85
Сода кальцинированная: марка А, высший сорт марка Б, 1-й сорт	ГОСТ 5100	Na_2CO_3 , не менее 99,4
		$NaCl$, не более 0,2
		Na_2CO_3 , не менее 99,0
		$NaCl$, не более 0,5
Сульфат натрия сорт высший	ГОСТ 21458	Na_2SO_4 , не менее 99,6; Fe^{3+} , не более 0,003

Окончание табл. 2

Материал, марка	Нормативный документ	Содержание компонентов, мас. %
Натрий сернокислый технический марки А (сорт высший)	ГОСТ 6318	Na_2SO_4 , не менее 99,4; Fe_2O_3 , не более 0,010
Натрий азотнокислый технический (натриевая селитра): марка А	ГОСТ 828	NaNO_3 , не менее 99,8
марка Б		NaNO_3 , не менее 99,5
Калий углекислый технический (поташ), сорт 1	ГОСТ 10690	K_2CO_3 , не менее 98,0
Кислота борная марок А, Б	ГОСТ 18704	H_3BO_3 , не менее 99,9

Химический состав основных сырьевых материалов, используемых стекольными предприятиями республики, приведен в табл. Б.4 (приложение Б).

Осветлители. В промышленном стекловарении в состав шихты обязательно вводится осветлитель. Осветлители – вещества, которые обеспечивают удаление газообразных включений (пузырей) из стекломассы. Осветлители разлагаются с выделением крупных пузырей после завершения процесса стеклообразования при температуре 1300–1450°C. Выбор осветлителя определяется составом стекла. В табл. 3 приведены наиболее распространенные осветлители и их комбинации.

Таблица 3

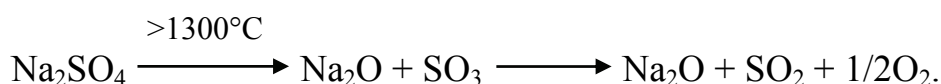
Осветлители стекломассы

Тип стекла	Рекомендуемые осветлители и их комбинации	Концентрация осветлителей, мас. %
Листовое, тарное, сортовое	Na_2SO_4	0,2–0,7 в пересчете на Na_2O
	Ba_2SO_4 , NaCl	
Техническое, сортовое, оптическое	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3$ (NaNO_3)	As_2O_3 – 0,1–0,5
	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3$ (NaNO_3)	Sb_2O_3 – 0,1–1,0
	$\text{CeO}_2 + \text{KNO}_3$ (NaNO_3)	CeO_2 – 0,15–0,5
		KNO_3 (NaNO_3) – 0,5–3,0
	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – 3–5
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3$	Na_2SO_4 – 0,5–1,0
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaF}_2$	CaF_2 – 1–4

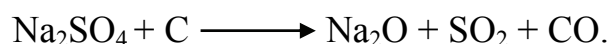
Окончание табл. 2

Тип стекла	Рекомендуемые осветлители и их комбинации	Концентрация осветлителей, мас. %
Боросиликатное	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$	$\text{NaCl} - 1,0$
	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CaF}_2$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - 1,0-2,0$
	$\text{CeO}_2, \text{NaCl}$	$\text{CaF}_2 - 0,5-1,0$
		$\text{CeO}_2 - \text{до } 0,5$
Легкоплавкое	$\text{KNO}_3 (\text{NaNO}_3)$	$\text{KNO}_3, \text{NaNO}_3 - 1-3$
	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 1-3$
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	

Наиболее распространенный осветлитель – сульфат натрия. При введении сульфата натрия разложение его идет по следующей схеме:

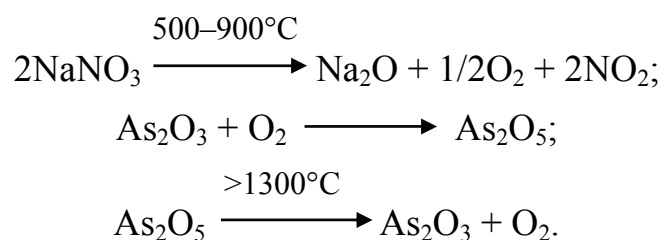


Введение восстановителя (угля каменного) в количестве 5% от содержания сульфата натрия способствует его разложению:



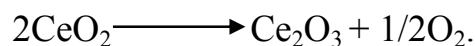
При этом усиливается гомогенизация расплава. Сульфат натрия действует так же, как поверхностно-активное вещество.

В производстве хрусталя, оптических, тугоплавких стекол используются оксиды мышьяка, церия и сурьмы в сочетании с нитратами калия, натрия, бария. При введении As_2O_3 и селитры натриевой осветление обеспечивается при протекании следующих реакций:



Аналогично действует такой осветлитель, как Sb_2O_3 .

Осветляющее и окисляющее действие CeO_2 связано со следующей реакцией разложения:



Ускорители. Добавки таких веществ обеспечивают ускорение процессов стекловарения на 15–18% за счет снижения температуры появления жидкой фазы при стекловарении.

Эффективными ускорителями являются соединения фтора – плавиновый шпат (основное вещество CaF_2), кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 . Добавки 0,5–1,0 мас. % F^- снижают температуру завершения реакций силикатообразования на 100–200°C. Недостатком соединений фтора является их летучесть (потери F^- составляют до 60%). В безборных составах ускорителем является B_2O_3 , вводимый в количестве 0,8–1,5 мас. %. В качестве ускорителей применяются также соли аммония (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl), вводимые в количестве 0,25–1,00 мас. %.

Окислители и восстановители. Окислительно-восстановительные условия варки регулируются введением окислителей (натриевой и калиевой селитры, оксида церия, сульфата натрия) либо восстановителей (угля, соединений олова, виннокаменной соли $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$). Окислительные условия создаются для обесцвечивания стекла, а также при введении ряда ионных красителей.

Обесцвечиватели. Окрашивание стекла железом – распространенное явление, так как Fe_2O_3 присутствует во всем минеральном сырье. В стекле железо содержится в форме ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . В двухвалентной форме железо окрашивает стекло в синевато-зеленый цвет, а в трехвалентной – в желтовато-зеленый или желтый. Однако окрашивающая способность FeO примерно в 15 раз выше, чем Fe_2O_3 . Для устранения нежелательного цветного оттенка стекла проводят обесцвечивание.

Для химического обесцвечивания вводят окислители: KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, As_2O_3 , CeO_2 . При этом уменьшается содержание FeO в составе стекла. При химическом обесцвечивании снижается интенсивность окраски стекла.

При физическом обесцвечивании в состав шихты вводят добавки красителей, которые придают стеклу оттенок, дополнительный к зеленому оттенку, связанному с наличием в составе стекла оксидов железа. Эти добавки окрашивают стекло в красный и (или) фиолетовый цвет. Введение в шихту селена Se (0,6 г на 100 кг стекла) в сочетании с оксидом кобальта CoO (0,2 г на 100 кг стекла) обеспечивает физическое обесцвечивание стекломассы при содержании оксидов железа менее 0,1 мас. %. В качестве обесцвечивате-

лей используются также такие красители, как оксид никеля NiO , оксид эрбия Er_2O_3 , оксид неодима Nd_2O_3 , оксид марганца Mn_2O_3 .

Красители. Наибольшее распространение в качестве красителей получили оксиды переходных металлов – кобальта, марганца, хрома, никеля, железа, меди. В табл. 4 приведены основные красители, используемые в стекольной промышленности.

Таблица 4

Красители стекол

Краситель	Концентрация, мас. %	Цвет	Условия синтеза стекол
CoO	0,002–0,100	Сине-фиолетовый	Не влияют
Cr_2O_3	0,1–0,5	Зеленый	Нейтральные
	2–3	Хромовый авантюрин	
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,2–0,7	Желто-зеленый	Окислительные
NiO	1–3	Коричневый	Натрийсодержащие стекла
		Красно-фиолетовый	Калийсодержащие стекла
CuO	0,3–1,0	Сине-зеленый	Окислительные
Cu_2O	0,4–1,5	Темно-красный (медный рубин)	Восстановительные
CeO_2	0,7–3,5	Желтый	Окислительные
Mn_2O_3	1,5–5,0	Фиолетовый	Окислительные
Fe_2O_3	0,5–1,5	Желтовато-зеленый	Окислительные
		Синий или сине-зеленый	Восстановительные
Nd_2O_3	2–3	Сине-фиолетовый или красно-фиолетовый	Не влияют
Se	0,4–1,0	Желто-оранжевый	Восстановительные
CdS	1,0–1,7	Красный (селеновый рубин)	
AuCl_3	0,002–0,030	Розовый, пурпурно-красный (золотой рубин)	Окислительные

В качестве сырьевых материалов при введении красителей чаще всего применяются оксиды металлов, иногда соли металлов. В ряде случаев возможность получения стекла определенной окраски, а также ее интенсивность зависят от окислительно-восстановительных условий варки. В этом случае в шихту вводится окислитель, чаще всего селитра, либо восстановитель.

Оксид кобальта CoO известен как весьма интенсивный краситель, который придает сине-фиолетовую окраску различной интенсивности. Окрашивание данным оксидом не зависит от окислительно-восстановительных условий варки стекла.

Окрашивание оксидом марганца менее стабильно, поскольку в стекле марганец встречается в форме двухвалентного и трехвалентного ионов. Стекла, содержащие только Mn^{2+} , почти бесцветны, Mn^{3+} окрашивает стекла в интенсивный фиолетовый цвет, поэтому при варке марганецсодержащих стекол в состав шихты вводятся окислители, а в качестве сырьевого материала используют пиролюзит MnO_2 .

Окраска Cr_2O_3 широко используется в производстве зеленой узкогорлой тары. В связи с большими объемами изготовления в качестве сырьевых материалов используют отходы различных производств, например отработанные катализаторы, либо хромосодержащие руды. В связи с низкой растворимостью оксида хрома в силикатных расплавах при его введении до 3 мас. % происходит выделение тонких изумрудно-зеленых пластинок Cr_2O_3 и образуется хромовый авантюрин.

Оксид меди CuO при его концентрации до 3 мас. % окрашивает стекло в сине-зеленый (бирюзовый) цвет, при этом для сохранения окрашивающей формы Cu^{2+} создают окислительные условия варки. Оксид меди Cu_2O в присутствии восстановителя образует коллоидную медь, и тогда стекло окрашивается в темно-красный цвет.

Окрашивание стекла оксидами железа является наиболее распространенным, так как Fe_2O_3 как примесь содержится в сырьевых материалах, и особенно в кварцевом песке. Как правило, окраска оксидами железа является нежелательной. Однако при производстве коричневой стеклотары за счет примесного Fe_2O_3 формируется хромофорный комплекс $\{\text{FeO}_3\text{S}\}$. Окрашивание в желтый или коричневый цвет достигается при наличии в составе стекла серы, вводимой с сульфатом натрия, в восстановительных условиях варки, которые обеспечиваются введением угля в количестве 1–2 мас. ч. (углеродистое желтое окрашивание).

Для получения спектрально-сложных цветов при производстве художественно-декоративных изделий используют комбинации красителей, например, $\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$ (желтый), $\text{CoO} + \text{CuO}$ (синий), $\text{CuO} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (зеленый).

Спектрально чистые желтые и красные тона обеспечиваются при выделении в стекле микрокристаллов сульфоселенидов кадмия $m\text{CdS} \cdot n\text{CdSe}$. CdS обеспечивает желтую окраску; при увеличении содержания CdSe достигается ярко-красный цвет. Технологически окраска сложная: требуется использовать составы стекол, содержащие оксид цинка; среда варки – восстановительная, обеспечивается введением виннокаменной соли.

2.2. РАСЧЕТ СОСТАВА ШИХТЫ ПО ЗАДАННОМУ ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ СТЕКЛА

Шихта – однородная смесь подготовленных сырьевых материалов. При расчете шихты по заданному составу стекла необходимо учесть содержание оксида в соединении, содержание основного вещества в материале, потери на улетучивание (унос) при стекловарении. Содержание основного вещества в материале определяют по результатам химического анализа поступающих на предприятие партий сырья. Потери на улетучивание зависят от вида компонента и условий варки. Их определяют на основе опытных данных.

2.2.1. Пересчет составов стекол из мольных процентов в массовые. Если состав стекла выражен в мольных процентах, для расчета шихты необходимо произвести пересчет состава в массовые проценты в следующей последовательности:

1) содержание оксида в мольных процентах N_i умножают на его молекулярную массу M_i :

$$p_i = N_i \cdot M_i;$$

2) суммируют массовые содержания всех оксидов, т. е. определяют $\sum_{i=1}^k p_i$, где k – число компонентов стекла;

3) находят содержание оксида в массовых процентах P_i :

$$P_i = \frac{p_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^k p_i} = \frac{N_i \cdot M_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^k N_i \cdot M_i}.$$

Пример. Оптическое стекло марки К8 содержит, мол. %: SiO_2 – 73,75; B_2O_3 – 9,83; BaO – 1,28; Na_2O – 10,74; K_2O – 4,28; As_2O_3 – 0,12.

Молекулярная масса оксидов составляет: SiO_2 – 60,09; B_2O_3 – 69,62; BaO – 153,3; Na_2O – 61,98; K_2O – 94,20; As_2O_3 – 197,84.

Определяется состав стекла в массовых процентах:

$$p_{\text{SiO}_2} = 73,75 \cdot 60,09 = 4431,63; \quad p_{\text{B}_2\text{O}_3} = 9,38 \cdot 69,62 = 653,03;$$

$$p_{\text{BaO}} = 1,28 \cdot 153,3 = 196,22; \quad p_{\text{Na}_2\text{O}} = 10,74 \cdot 61,98 = 665,66;$$

$$p_{\text{K}_2\text{O}} = 4,28 \cdot 94,20 = 403,18; \quad p_{\text{As}_2\text{O}_3} = 0,12 \cdot 197,84 = 23,74;$$

$$\sum p_i = 6373,46.$$

Отсюда содержание оксидов составляет, мас. %:

$$P_{\text{SiO}_2} = \frac{4431,63 \cdot 100}{6373,46} = 69,53; \quad P_{\text{B}_2\text{O}_3} = \frac{653,03 \cdot 100}{6373,46} = 10,25;$$

$$P_{\text{BaO}} = \frac{196,22 \cdot 100}{6373,46} = 3,08; \quad P_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{665,66 \cdot 100}{6373,46} = 10,44;$$

$$P_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{403,18 \cdot 100}{6373,46} = 6,33; \quad P_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{23,74 \cdot 100}{6373,46} = 0,37;$$

$$\sum P_i = 100,0.$$

По результатам расчета состав оптического стекла включает, мас. %: SiO_2 – 69,53; B_2O_3 – 10,25; BaO – 3,08; Na_2O – 10,44; K_2O – 6,33; As_2O_3 – 0,37.

2.2.2. Пересчет составов стекол из массовых процентов в мольные. При расчете показателей свойств стекол состав стекла выражается в мольных долях или мольных процентах. Для пересчета состава стекла из массовых процентов в мольные определяется число молей каждого компонента в его составе:

$$n_i = \frac{P_i}{M_i}.$$

Затем рассчитывается содержание оксидов, мол. %:

$$N_i = \frac{n_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^k n_i},$$

где $\sum_{i=1}^k n_i$ – сумма молей всех компонентов стекла.

Пример. Сортовое стекло содержит, мас. %: SiO_2 – 73,8; CaO – 8,7; Na_2O – 13,0; K_2O – 4,0; CeO_2 – 0,5. Определяется состав стекла в мольных процентах.

Молекулярная масса оксидов равна: SiO_2 – 60,09; CaO – 56,08; Na_2O – 61,98; K_2O – 94,20; CeO_2 – 172,1.

Находится число молей каждого компонента стекла:

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{73,8}{60,09} = 1,228; \quad n_{\text{CaO}} = \frac{8,7}{56,08} = 0,155;$$

$$n_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{13,0}{61,98} = 0,210; \quad n_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{4,0}{94,2} = 0,042; \quad n_{\text{CeO}_2} = \frac{0,5}{172,1} = 0,003;$$

$$\sum n_i = 1,638.$$

Отсюда содержание оксидов составляет, мол. %:

$$N_{\text{SiO}_2} = \frac{1,228 \cdot 100}{1,638} = 74,97; \quad N_{\text{CaO}} = \frac{0,155 \cdot 100}{1,638} = 9,46;$$

$$N_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{0,210 \cdot 100}{1,638} = 12,82; \quad N_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{0,042 \cdot 100}{1,638} = 2,57;$$

$$N_{\text{CeO}_2} = \frac{0,003 \cdot 100}{1,638} = 0,18;$$

$$\sum N_i = 100,0.$$

По результатам расчета состав сортового стекла включает, мол. %: SiO_2 – 74,97; CaO – 9,46; Na_2O – 12,82; K_2O – 2,57; CeO_2 – 0,18.

2.2.3. Расчет состава шихты методом пропорций. Рассматривается пример расчета шихты свинцового хрусталя следующего состава, мас. %: SiO_2 – 58,5; Pb_3O_4 – 25,5; ZnO – 1,5; Na_2O – 2,0; K_2O – 12,0; As_2O_3 – 0,5.

Для варки свинцового хрусталя используется кварцевый песок марки ООВС-015-В (ГОСТ 22551), свинцовый сурик марки М6 (ГОСТ 19151), цинковые белила марки БЦ0 (ГОСТ 202), сода кальцинированная марки А, сорт высший (ГОСТ 5100), поташ 1-го сорта (ГОСТ 10690), селитра калиевая марки Б

(ГОСТ 19790), ангидрид мышьяковистый 1-го сорта (ГОСТ 1973). KNO_3 в сочетании с As_2O_3 вводится для осветления стекломассы. Состав сырьевых материалов приведен в табл. Б.4 приложения Б.

Количество Na_2O , вводимое с содой кальцинированной, определяется с учетом содержания Na_2CO_3 в соде, составляющего 99,6 мас. %:



$$106 \text{ мас. ч. } \text{Na}_2\text{CO}_3 - 62 \text{ мас. ч. } \text{Na}_2\text{O};$$

$$99,6 \text{ мас. ч. } \text{Na}_2\text{CO}_3 - x;$$

$$x = \frac{99,6 \cdot 62}{106} = 58,3 \text{ мас. ч.}$$

Аналогично определяется содержание других оксидов, вводимых с солями металлов.

Определяется количество песка кварцевого:

$$100 \text{ мас. ч. песка кварцевого} - 99,65 \text{ мас. ч. } \text{SiO}_2;$$

$$x - 58,5 \text{ мас. ч. } \text{SiO}_2;$$

$$x = \frac{58,5 \cdot 100}{99,65} = 58,71 \text{ мас. ч.}$$

Находится количество свинцового сурика:

$$100 \text{ мас. ч. свинцового сурика} - 99 \text{ мас. ч. } \text{Pb}_3\text{O}_4;$$

$$x - 25,5 \text{ мас. ч. } \text{Pb}_3\text{O}_4;$$

$$x = \frac{25,5 \cdot 100}{99} = 25,76 \text{ мас. ч.}$$

Потери при улетучивании Pb_3O_4 соответствуют 8%. С учетом потерь на улетучивание количество свинцового сурика составит:

$$25,76 \cdot 1,08 = 27,82 \text{ мас. ч.}$$

Определяется количество цинковых белил:

$$100 \text{ мас. ч. белил} - 99,7 \text{ мас. ч. } \text{ZnO};$$

$$x - 1,5 \text{ мас. ч. } \text{ZnO};$$

$$x = \frac{1,5 \cdot 100}{99,7} = 1,51 \text{ мас. ч.}$$

Находится количество селитры калиевой. Для обеспечения осветления вводится через селитру 4 мас. ч. K_2O .

100 мас. ч. селитры – 46,3 мас. ч. K_2O ;

$x - 4$ мас. ч. K_2O ;

$$x = \frac{4 \cdot 100}{46,3} = 8,64 \text{ мас. ч.}$$

Определяется количество поташа:

100 мас. ч. поташа – 66 мас. ч. K_2O ;

$x - (12 - 4)$ мас. ч. K_2O ;

$$x = \frac{8 \cdot 100}{66} = 12,12 \text{ мас. ч.}$$

С поташом вводится Na_2O :

100 мас. ч. поташа – 1,2 мас. ч. Na_2O ;

12,12 мас. ч. поташа – x ;

$$x = \frac{12,12 \cdot 1,2}{100} = 0,15 \text{ мас. ч.}$$

Находится количество соды кальцинированной:

100 мас. ч. соды кальц. – 58,3 мас. ч. Na_2O ;

$x - (2 - 0,15)$ мас. ч. Na_2O ;

$$x = \frac{1,85 \cdot 100}{58,3} = 3,17 \text{ мас. ч.}$$

Количество As_2O_3 с учетом потерь на улетучивание составит $0,50 \cdot 1,25 = 0,625$ мас. ч.

Таким образом, для получения 100 мас. ч. свинцового хрусталя заданного состава необходимо ввести в шихту следующие сырьевые материалы, мас. ч.:

песок кварцевый.....	58,710
сурик свинцовый.....	27,820
цинковые белила	1,510
сода кальцинированная	3,170
селитра калиевая	8,640
поташ.....	12,120
ангидрид мышьяковистый	0,625

2.2.4. Расчет состава шихты методом уравнений. Рассматривается пример расчета шихты листового стекла следующего состава, мас. %: SiO_2 – 72,8; Na_2O – 13,6; CaO – 9,7; MgO – 2,7; Al_2O_3 – 1,2.

Для синтеза стекла используется песок кварцевый марки ОВС-030-В Гомельского ГОКа, ГОСТ 22551; полевой шпат Вишневогорского ГОКа марки ПШС-0,25-20, ГОСТ 13451; мел мелкогранулированный, ТУ РБ 590118065; мука доломитовая для стекольной промышленности марки А, ГОСТ 14050; сода кальцинированная марки А, ГОСТ 5100; натрий серноокислый технический марки А, ГОСТ 6318; уголь обогащенный, ГОСТ 32464.

Составы сырьевых материалов приведены в табл. Б.4 приложения Б.

Необходимое количество кварцевого песка обозначается через x_1 . В качестве сырьевых материалов используется также мел (x_2), доломит (x_3), сода (x_4), полевой шпат (x_5). В качестве осветлителя вводится сульфат натрия (x_6). Количество Na_2O , вводимого через Na_2SO_4 , составляет 0,35 мас. %. Количество восстановителя (угля каменного) – 5% от массы сульфата натрия в составе шихты.

Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 5.

Таблица 5

Химический состав сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Обозначение	Содержание оксидов, мас. %					
		SiO_2	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3
Песок кварцевый	x_1	99,56	–	–	–	0,11	0,03
Мел	x_2	1,75	–	54,70	–	0,27	0,10
Доломит	x_3	2,12	–	30,15	20,40	0,73	0,20
Сода кальцинированная	x_4	–	58,30	–	–	–	–
Полевой шпат	x_5	60,9	15,60	–	–	22,90	0,25
Сульфат натрия	x_6	–	43,70	–	–	–	–

Расчет производится на 100 мас. ч. (100 г, 100 кг) стекла. При определении требуемого количества сырьевых материалов необходимо учесть введение оксида с каждым материалом. Например, кремнезем входит в состав кварцевого песка, мела, доломита и полевого шпата.

Определяется количество SiO_2 , вводимого с данными материалами, мас. %:

$$\text{с кварцевым песком: } \frac{x_1 \cdot 99,56}{100} = 0,9956 \cdot x_1;$$

$$\text{с мелом: } \frac{x_2 \cdot 1,75}{100} = 0,0175 \cdot x_2;$$

$$\text{с доломитом: } \frac{x_3 \cdot 2,12}{100} = 0,0212 \cdot x_3;$$

$$\text{с полевым шпатом: } \frac{x_5 \cdot 60,9}{100} = 0,609 \cdot x_5.$$

Всего необходимо ввести 72,8 мас. % SiO_2 . Составляется уравнение:

$$72,8 = 0,9956 \cdot x_1 + 0,0175 \cdot x_2 + 0,0212 \cdot x_3 + 0,609 \cdot x_5.$$

Аналогичные уравнения составляются для других оксидов и получается система уравнений с шестью неизвестными:

$$\text{для } \text{SiO}_2: 72,8 = 0,9956 \cdot x_1 + 0,0175 \cdot x_2 + 0,0212 \cdot x_3 + 0,609 \cdot x_5;$$

$$\text{для } \text{CaO}: 9,7 = 0,547 \cdot x_2 + 0,3015 \cdot x_3;$$

$$\text{для } \text{MgO}: 2,7 = 0,204 \cdot x_3;$$

$$\text{для } \text{Al}_2\text{O}_3: 1,2 = 0,0011 \cdot x_1 + 0,0027 \cdot x_2 + 0,0073 \cdot x_3 + 0,229 \cdot x_5;$$

$$\text{для } \text{Na}_2\text{O}: 13,6 - 0,35 = 0,583 \cdot x_4 + 0,156 \cdot x_5;$$

$$0,35 = 0,437 \cdot x_6.$$

Решается система уравнений с помощью пакета прикладной программы Mathcad.

Рассчитанный состав шихты, мас. ч.:

песок кварцевый	69,87
мел.....	10,44
доломит.....	13,24
сода кальцинированная.....	21,56
полевой шпат	4,36
сульфат натрия.....	0,80

Вычисляется количество восстановителя – угля каменного, вводимого в количестве 5% от содержания сульфата натрия в шихте:

$$\frac{0,80 \cdot 5}{100} = 0,04 \text{ мас. ч.}$$

Определяется расчетный состав стекла, исходя из рецепта шихты и состава сырьевых материалов. Например, с кварцевым песком в состав стекла входят следующие компоненты, мас. %:

$$\text{SiO}_2: \frac{69,87 \cdot 99,56}{100} = 69,562;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: \frac{69,87 \cdot 0,11}{100} = 0,077;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3: \frac{69,87 \cdot 0,03}{100} = 0,021.$$

Аналогично рассчитывается количество оксидов, которое вводится в состав стекла с каждым сырьевым материалом.

Расчетный состав стекла отличается от заданного, поскольку учтен примесный оксид железа. Результаты расчетов представлены в табл. 6.

Определяются потери при варке стекла. Поскольку из 120,31 мас. ч. шихты получается 100 мас. ч. стекла, то соответственно из 100 мас. ч. шихты будет стекла:

$$\frac{100}{120,31} \cdot 100 = 83,12 \text{ мас. ч.}$$

Потери при варке стекла составят:

$$100 - 83,12 = 16,88 \text{ мас. ч.}$$

Таблица 6

Составы шихты и стекла по результатам расчета

Состав шихты			Содержание оксидов, мас. %					
Сырьевые материалы	Обозначение	Содержание, мас. ч.	SiO ₂	CaO	MgO	R ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Песок кварцевый	x_1	69,87	69,562	—	—	—	0,077	0,021
Мел	x_2	10,44	0,183	5,710	—	—	0,028	0,010
Доломит	x_3	13,24	0,281	3,992	2,701	—	0,097	0,026
Сода кальцинированная	x_4	21,56	—	—	—	12,570	—	—
Полевой шпат	x_5	4,36	2,777	—	—	0,680	0,998	0,011

Окончание табл. 6

Состав шихты			Содержание оксидов, мас. %					
Сырьевые материалы	Обозначение	Содержание, мас. ч.	SiO ₂	CaO	MgO	R ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Сульфат натрия	x ₆	0,80	—	—	—	0,350	—	—
Уголь	—	0,04	—	—	—	—	—	—
Масса шихты		120,31	—	—	—	—	—	—
Расчетный состав стекла			72,803	9,702	2,701	13,60	1,20	0,068
Заданный состав стекла			72,80	9,70	2,70	13,60	1,20	—
Отклонение расчетного состава от заданного			+0,003	+0,002	0	0	0	+0,068

2.2.5. Расчет состава шихты с учетом улетучивания отдельных компонентов. В процессе варки стекла происходит частичное улетучивание ряда компонентов (F[−], B₂O₃, Na₂O, K₂O), кроме наиболее тугоплавких. Показатели высокотемпературной летучести могут изменяться в широких пределах в зависимости от следующих факторов:

- типа стекловаренной печи (более высокие показатели высокотемпературной летучести характерны для пламенных печей, низкие – для электрических);

- температурно-временного режима варки (с повышением температуры варки и ее продолжительности потери компонентов стекла увеличиваются);

- вида сырьевых материалов (высокотемпературная летучесть компонентов существенно снижается при использовании в составе шихты сложных по составу соединений);

- способа транспортировки и загрузки шихты, ее дисперсности.

Улетучивание ионов F[−] при варке стекла может составлять до 90%, B₂O₃ – 5–15%, Pb₃O₄ – до 8%, Na₂O и K₂O – 2–7%

Рассматривается пример расчета шихты стекла для производства непрерывного стекловолокна следующего состава, мас. %: SiO₂ – 54,0; B₂O₃ – 9,0; Al₂O₃ – 14,3; CaO – 18,6; MgO – 3,1; Na₂O – 0,5; F[−] – 0,5.

В качестве основных сырьевых материалов используется песок кварцевый Гомельского ГОКа марки ВС-050-1 (ГОСТ 22551),

глинозем марки Г-00 (ГОСТ 6912), мел мелкогранулированный (ТУ РБ 590118065), доломит (ГОСТ 14050), борная кислота марки А (ГОСТ 18704). В качестве осветлителя вводится сульфат натрия (ГОСТ 21458), в качестве ускорителя варки – концентрат плавиковошпатовый (плавиковый шпат) марки ФФ-95А (ГОСТ 29219).

Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 7. Расчет шихты производится методом уравнений.

Таблица 7

Химический состав сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Обозначение	Содержание оксидов, мас. %							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	F ⁻	Fe ₂ O ₃
Песок кварцевый	x ₁	99,20	0,16	–	–	–	–	–	0,05
Глинозем	x ₂	0,02	99,3	–	–	–	0,28	–	0,01
Мел	x ₃	1,75	0,27	54,70	–	–	–	–	0,10
Доломит	x ₄	2,12	0,73	30,15	20,4	–	–	–	0,20
Борная кислота	x ₅	–	–	–	–	56,3	–	–	–
Сульфат натрия	x ₆	–	–	–	–	–	43,7	–	–
Плавиковый шпат	x ₇	1,27	–	69,60	–	–	–	46,75	0,13

Перед составлением системы уравнений определяется количество легколетучих соединений фтора и бора. Улетучивание F⁻ при промышленной варке составляет 55–65%. Принимается улетучивание 60%, следовательно, из состава плавикового шпата в состав стекла перейдет 40% F⁻.

Определяется количество F⁻, которое необходимо ввести с плавиковым шпатом с учетом улетучивания:

$$0,5 \text{ мас. \% F}^- - 40\%;$$

$$x - 100\%;$$

$$x = \frac{0,5 \cdot 100}{40} = 1,25 \text{ мас. \%}.$$

Улетучивание B_2O_3 зависит от вида сырьевых материалов и условий варки и может составлять 5–20%. При использовании борной кислоты в условиях варки улетучивание B_2O_3 составляет 10–15%. Принимаются потери при улетучивании оксида бора равными 12%. Тогда количество B_2O_3 , которое нужно ввести с борной кислотой с учетом улетучивания, рассчитывается следующим образом:

$$\begin{aligned} 9 \text{ мас. \% } B_2O_3 - 88\%; \\ x - 100\%; \\ x = \frac{9 \cdot 100}{88} = 10,23 \text{ мас. \%}. \end{aligned}$$

Составляется система уравнений:

$$\text{для SiO}_2: 54,0 = 0,992 \cdot x_1 + 0,0002 \cdot x_2 + 0,0175 \cdot x_3 + 0,0212 \cdot x_4 + 0,0127 \cdot x_7;$$

$$\text{для Al}_2\text{O}_3: 14,3 = 0,0016 \cdot x_1 + 0,993 \cdot x_2 + 0,0027 \cdot x_3 + 0,0073 \cdot x_4;$$

$$\text{для CaO: } 18,6 = 0,547 \cdot x_3 + 0,3015 \cdot x_4 + 0,696 \cdot x_7;$$

$$\text{для MgO: } 3,1 = 0,204 \cdot x_4;$$

$$\text{для B}_2\text{O}_3: 10,23 = 0,563 \cdot x_5;$$

$$\text{для Na}_2\text{O: } 0,5 = 0,0028 \cdot x_2 + 0,437 \cdot x_6;$$

$$\text{для F}^-: 1,25 = 0,4675 \cdot x_7.$$

Решается система уравнений с помощью программы Mathcad.

Рассчитанный состав шихты, мас. ч.:

песок кварцевый.....	53,68
глинозем.....	14,14
мел	22,23
доломит	15,20
борная кислота	18,17
сульфат натрия	1,05
плавиковый шпат	2,67

Определяется расчетный состав стекла, исходя из рецепта шихты и состава сырьевых материалов. Например, с кварцевым песком в состав стекла войдут следующие компоненты, мас. %:

$$\text{SiO}_2: \frac{53,68 \cdot 99,2}{100} = 53,25;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: \frac{53,68 \cdot 0,16}{100} = 0,086;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3: \frac{53,68 \cdot 0,05}{100} = 0,040.$$

Аналогично рассчитывается количество оксидов, которое вводится в состав стекла с каждым сырьевым материалом.

При расчете борсодержащих и фторсодержащих компонентов стекла необходимо учесть потери при улетучивании. Например, с борной кислотой при потерях на улетучивание 12% войдет следующее количество B_2O_3 , мас. %:

$$\frac{18,17 \cdot 56,3}{100} \cdot \frac{88}{100} = 9,002.$$

Результаты расчетов представлены в табл. 8.

Таблица 8

Составы шихты и стекла по результатам расчета

Сырьевые материалы	Обозначение	Содержание, мас. ч.	Содержание оксидов, мас. %							
			SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	B_2O_3	Na_2O	F^-	Fe_2O_3
Песок кварцевый	x_1	53,68	53,25	0,086	—	—	—	—	—	0,027
Глинозем	x_2	14,14	0,003	14,04	—	—	—	0,040	—	0,001
Мел	x_3	22,23	0,389	0,060	12,16	—	—	—	—	0,022
Доломит	x_4	15,20	0,322	0,111	4,583	3,10	—	—	—	0,030
Борная кислота	x_5	18,17	—	—	—	—	9,00	—	—	—
Сульфат натрия	x_6	1,05	—	—	—	—	—	0,459	—	—
Плавиковый шпат	x_7	2,67	0,034	—	1,858	—	—	—	0,50	0,003
Масса шихты		127,14	—	—	—	—	—	—	—	—
Расчетный состав стекла			54,00	14,30	18,6	3,10	9,0	0,50	0,50	0,08
Заданный состав стекла			54,0	14,3	18,6	3,1	9,0	0,5	0,5	—
Отклонение расчетного состава от заданного			0	0	0	0	0	0	0	+0,08

Определяется угар шихты, исходя из того, что из 127,14 мас. ч. шихты получается 100 мас. ч. стекла. Соответственно из 100 мас. ч. шихты получается стекла:

$$\frac{100}{127,14} \cdot 100 = 78,65 \text{ мас. ч.}$$

Потери при стеклообразовании составят:
 $100 - 78,65 = 21,35 \text{ мас. ч. (угар шихты).}$

2.2.6. Расчет состава шихты при введении стеклобоя как сырьевого компонента. Рассмотрим пример расчета шихты стекла для производства непрерывного стекловолокна следующего состава, мас. %: $\text{SiO}_2 - 54,8$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 7,2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 14,6$; $\text{CaO} - 21,2$; $\text{MgO} - 1,8$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,4$.

В качестве сырьевых материалов используется песок кварцевый Гомельского ГОКа марки ВС-050-1 (ГОСТ 22551), глинозем марки Г-00 (ГОСТ 6912), мел мелкогранулированный (ТУ РБ 590118065), доломит (ГОСТ 14050), колеманит молотый (борат кальция), сульфат натрия (ГОСТ 21458). В качестве компонента шихты применяется эрклез (гранулят), получаемый в результате плавления отходов волокна в газовой пламенной печи с выработкой методом грануляции. Эрклез вводится в количестве 10–30%.

Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 9.

Таблица 9

Химический состав сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Обозначение	Содержание оксидов, мас. %						
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	B_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3
Эрклез	—	53,32	14,75	19,35	3,1	8,7	0,4	0,2
Песок кварцевый	x_1	99,20	0,16	—	—	—	—	0,05
Глинозем	x_2	0,02	99,3	—	—	—	0,28	0,01
Мел	x_3	1,75	0,27	54,70	—	—	—	0,10
Доломит	x_4	2,12	0,73	30,15	20,4	—	—	0,20
Колеманит	x_5	5,2	0,2	27,3	2,8	40,2	0,2	0,04
Сульфат натрия	x_6	—	—	—	—	—	43,7	—

При расчете шихты методом уравнений учитывается количество компонентов стекла, вводимое с эрклезом. Для расчета принимается, что 15% стекла получают из эрклеза. Соответственно с сырьевыми материалами необходимо ввести недостающее количество оксидов (табл. 10).

Таблица 10

Химический состав сырьевых материалов

Компоненты	Содержание оксидов, мас. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O
Заданный состав стекла	54,8	14,6	21,2	1,8	7,2	0,4
Компоненты, вводимые с эрклезом	8,0	2,21	2,90	0,465	1,305	0,06
Компоненты, которые необходимо ввести с шихтой	46,8	12,39	18,3	1,335	5,895	0,34

При использовании в качестве борсодержащего сырьевого материала колеманита улетучивание B₂O₃ принимается равным 5%. Количество B₂O₃, которое нужно ввести с борной кислотой с учетом улетучивания, рассчитывается следующим образом:

$$\begin{aligned}
 &5,895 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3 - 95\%; \\
 &x - 100\%; \\
 &x = \frac{5,895 \cdot 100}{95} = 6,205 \text{ мас. \%}.
 \end{aligned}$$

Составляется система уравнений:

для SiO₂: $46,8 = 0,992 \cdot x_1 + 0,0002 \cdot x_2 + 0,0175 \cdot x_3 + 0,0212 \cdot x_4 + 0,052 \cdot x_5$;

для Al₂O₃: $12,39 = 0,0016 \cdot x_1 + 0,993 \cdot x_2 + 0,0027 \cdot x_3 + 0,0073 \cdot x_4 + 0,052 \cdot x_5$;

для CaO: $18,3 = 0,547 \cdot x_3 + 0,3015 \cdot x_4 + 0,273 \cdot x_5$;

для MgO: $1,335 = 0,204 \cdot x_4 + 0,028 \cdot x_5$;

для B₂O₃: $6,205 = 0,402 \cdot x_5$;

для Na₂O: $0,34 = 0,0028 \cdot x_2 + 0,002 \cdot x_5 + 0,437 \cdot x_6$.

Решается система уравнений с помощью программы Mathcad.

Рассчитанный состав шихты, мас. ч.:

песок кварцевый.....	45,85
глинозем.....	11,49
мел.....	23,32
доломит.....	4,40
колеманит.....	15,44
сульфат натрия.....	0,63
эрклез.....	15,0

Определяется расчетный состав стекла, исходя из рецепта шихты и состава сырьевых материалов. Например, с песком кварцевым в состав стекла войдут следующие компоненты, мас. %:

$$\text{SiO}_2: \frac{45,85 \cdot 99,2}{100} = 45,483;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: \frac{45,85 \cdot 0,16}{100} = 0,073;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3: \frac{45,85 \cdot 0,05}{100} = 0,023.$$

Аналогично рассчитывается количество оксидов, которые вводятся в состав стекла с каждым сырьевым материалом.

При расчете количества оксида бора, вводимого с колеманитом, необходимо учесть потери при улетучивании, составляющие 5%, мас. %:

$$\frac{15,44 \cdot 40,2}{100} \cdot \frac{95}{100} = 5,90.$$

Результаты расчетов представлены в табл. 11.

Таблица 11

Составы шихты и стекла по результатам расчета

Сырьевые материалы	Обозначение	Содержание, мас. ч.	Содержание оксидов, мас. %						
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
Песок кварцевый	x_1	45,85	45,483	0,073	—	—	—	—	0,023
Глинозем	x_2	12,28	0,002	12,194	—	—	—	0,032	0,001
Мел	x_3	23,32	0,408	0,063	12,756	—	—	—	0,023
Доломит	x_4	4,40	0,093	0,032	1,327	0,898	—	—	0,009
Колеманит	x_5	15,44	0,803	0,031	4,215	0,432	5,90	0,031	0,006
Сульфат натрия	x_6	0,63	—	—	—	—	—	0,275	—
Эрклез	—	15,0	8,00	2,210	2,90	0,465	1,305	0,06	0,03
Масса шихты		116,92	—	—	—	—	—	—	—
Расчетный состав стекла			54,80	14,60	21,20	1,80	7,205	0,4	—
Заданный состав стекла			54,8	14,6	21,2	1,8	7,2	0,4	—
Отклонение расчетного состава от заданного			0	0	0	0	+0,005	0	+0,09

Определяется угар шихты, исходя из того, что из 116,92 мас. ч. шихты получается 100 мас. ч. стекла. Соответственно из 100 мас. ч. шихты изготавливается стекла:

$$\frac{100}{116,92} \cdot 100 = 85,53 \text{ мас. ч.}$$

Потери при стеклообразовании составят:

$$100 - 85,53 = 14,47 \text{ мас. ч. (угар шихты).}$$

2.3. РАСЧЕТ СОСТАВА СТЕКЛА ПО ЗАДАННОМУ СОСТАВУ ШИХТЫ

Рассматривается пример расчета состава бесцветного тарного стекла по заданному составу шихты, мас. ч.: песок кварцевый – 72,6; мел – 13,3; доломит 7,8; сода кальцинированная – 23,9; глинозем – 2,2; сульфат натрия – 0,77.

Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 12.

Таблица 12

Химический состав сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, мас. %					
	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Песок кварцевый	99,56	–	–	–	0,11	0,03
Глинозем	0,02	–	–	0,28	99,3	0,01
Мел	1,75	54,7	–	–	0,27	0,10
Доломит	2,12	30,15	20,4	–	0,73	0,20
Сода кальцинированная	–	–	–	58,3	–	–
Сульфат натрия	–	–	–	43,7	–	–

Определяется расчетный состав стекла, исходя из рецепта шихты и состава сырьевых материалов.

С песком кварцевым в состав стекла входят следующие компоненты, мас. %:

$$\text{SiO}_2: \frac{72,6 \cdot 99,56}{100} = 66,20;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: \frac{72,6 \cdot 0,11}{100} = 0,08;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3: \frac{72,6 \cdot 0,03}{100} = 0,022.$$

С глиноземом в состав стекла войдут следующие компоненты, мас. %:

$$\text{SiO}_2: \frac{2,2 \cdot 0,02}{100} = 0,0004;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: \frac{2,2 \cdot 99,3}{100} = 2,185;$$

$$\text{Na}_2\text{O}: \frac{2,2 \cdot 0,28}{100} = 0,006;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3: \frac{2,2 \cdot 0,01}{100} = 0,0002.$$

Количеством вводимых с глиноземом SiO_2 и Fe_2O_3 можно пренебречь.

С мелом в состав стекла войдут следующие компоненты, мас. %:

$$\text{SiO}_2: \frac{13,3 \cdot 1,75}{100} = 0,23;$$

$$\text{CaO}: \frac{13,3 \cdot 54,7}{100} = 7,275;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: \frac{13,3 \cdot 0,27}{100} = 0,035;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3: \frac{13,3 \cdot 0,10}{100} = 0,013.$$

С доломитом в состав стекла добавятся следующие компоненты, мас. %:

$$\text{SiO}_2: \frac{7,8 \cdot 2,12}{100} = 0,17;$$

$$\text{CaO}: \frac{7,8 \cdot 30,15}{100} = 2,35;$$

$$\text{MgO: } \frac{7,8 \cdot 20,4}{100} = 1,59;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: \frac{7,8 \cdot 0,73}{100} = 0,06;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3: \frac{7,8 \cdot 0,20}{100} = 0,015.$$

С содой кальцинированной войдет, мас. %:

$$\text{Na}_2\text{O: } \frac{22,9 \cdot 58,3}{100} = 13,35.$$

С сульфатом натрия добавится, мас. %:

$$\text{Na}_2\text{O: } \frac{0,77 \cdot 43,7}{100} = 0,34.$$

Результаты расчетов сводятся в табл. 13 и путем суммирования содержания отдельных компонентов определяется расчетный состав стекла.

Таблица 13

Состав стекла по результатам расчета

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, мас. %					
	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Песок кварцевый	72,28	—	—	—	0,08	0,022
Глинозем	—	—	—	0,006	2,185	—
Мел	0,23	7,275	—	—	0,035	0,013
Доломит	0,17	2,35	1,59	—	0,06	0,015
Сода кальцинированная	—	—	—	13,35	—	—
Сульфат натрия	—	—	—	0,34	—	—
Расчетный состав стекла	72,68	9,63	1,59	13,70	2,35	0,05

Таким образом, тарное стекло имеет следующий химический состав, мас. %: SiO₂ – 72,68; Na₂O – 13,70; CaO – 9,63; MgO – 1,59; Al₂O₃ – 2,35; Fe₂O₃ – 0,05.

3. РАСЧЕТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ

Определение различных физико-химических свойств стекол расчетными методами является важной частью теоретических исследований и практической работы технолога-стекольщика. К настоящему времени исследователями проведена большая работа с целью разработки высокоточных расчетных методов определения величин физико-химических свойств стекол по их химическому составу и уточнения расчетных коэффициентов, отражающих влияние отдельных оксидов на свойства стекол.

На основании высокоточных расчетных методов выполняют определение физико-химических свойств стекол по следующим группам:

- 1) технологические свойства (вязкость, поверхностное натяжение);
- 2) термические свойства (теплоемкость, теплопроводность, коэффициент термического расширения, термостойкость);
- 3) механические свойства (плотность, удельный объем, модули упругости, сдвига, коэффициент Пуассона, твердость и хрупкость);
- 4) оптические свойства (показатель преломления, средняя дисперсия, коэффициент дисперсии);
- 5) электрические свойства (электропроводность, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь).

Расчеты свойств стекол необходимы для правильной организации и стабилизации процесса производства стеклянных изделий. В исследовательской работе расчетные методы значительно ускоряют разработку новых составов стекол с заданными свойствами. Собранный к настоящему времени значительный экспериментальный материал в области влияния химического состава стекол на их свойства дает возможность постоянно совершенствовать расчетные методы определения свойств, повышая их точность.

Существует значительное количество расчетных методов определения свойств стекол, при использовании которых в практических

целях следует учитывать присущие им специфические недостатки: меньшая по сравнению с экспериментальными методами точность, ограниченная область их использования, определяемая типом стекла.

Однако, несмотря на все ограничения, присущие расчетным методам определения свойств стекол, применять их в исследовательской и технической практике целесообразно, поскольку главное преимущество расчетных методов – быстрота получения результата.

Основой значительного количества расчетных методов является аддитивный метод расчета, разработанный Винкельманом и Шоттом. Данный метод предполагает, что величина свойства стекла является суммой величин, зависящих от типа и содержания в стекле компонентов. При этом считается, что между свойством стекол и массовым содержанием в них оксидов наблюдается линейная зависимость. Предполагается, что задан состав стекла, в котором массовое содержание оксидов равно соответственно $p_1, p_2, \dots, p_i$, тогда свойство стекла может быть математически определено по следующей аддитивной формуле, называемой формулой сложения:

$$K = p_1 \cdot k_1 + p_2 \cdot k_2 + p_3 \cdot k_3 + \dots + p_n \cdot k_n.$$

Аддитивные коэффициенты находят на основе экспериментальных исследований. Свойство стекла определяют из опыта для серии экспериментальных составов, содержащих оксиды, для которых находят аддитивные коэффициенты. Следует иметь в виду, что число экспериментальных стекол должно быть не меньше, чем число аддитивных коэффициентов. Далее составляется и решается система уравнений, в котором их количество определяется числом аддитивных коэффициентов. На точность определяемого аддитивного коэффициента большое влияние оказывает количество проводимых экспериментов.

С использованием аддитивных коэффициентов, полученных Винкельманом и Шоттом, свойства стекол могут быть рассчитаны со следующей точностью: плотность 1–3%; теплоемкость 5–8%; теплопроводность $\pm 5\%$; температурный коэффициент линейного расширения ± 5 –10%; сопротивление стекла разрыву 20–25%; модуль упругости 8–9%.

Для расчета физико-химических свойств промышленных силикатных стекол чаще всего используют метод А. А. Аппена, который позволяет с достаточной надежностью рассчитать следующие показатели: температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), показатель преломления, среднюю дисперсию, модуль упругости, модуль сдвига, молярный объем, плотность, диэлектрическую проницаемость. Особенностью данного метода является выражение содержания оксидов в стекле в молярных единицах (долях, процентах) вместо массовых.

Л. И. Демкина предложила для расчета свойств стекол аддитивную формулу, в которой применяется понятие о структурной массе стекла. Если в формулах для расчета свойств практических стекол А. А. Аппен использует параболическую функцию, то Демкина – гиперболическую. Метод Л. И. Демкиной находит широкое распространение в технологии производства оптических стекол и стекол специального назначения.

Известные расчетные методы разработаны в основном для тех областей составов, в которых находится значительная часть промышленных стекол. Как правило, для каждой расчетной формулы приведены интервалы содержания компонентов, в пределах которых указанная формула дает необходимую точность. В случае использования таких формул применительно к составам, расположенным за пределами предлагаемых интервалов, будет наблюдаться резкое снижение точности выполняемых расчетов.

Наряду с силикатными стеклами существует значительное количество несиликатных стекол (фосфатных, боратных, германатных и т. д.), для которых методы расчета свойств по химическому составу практически отсутствуют. Следует иметь в виду, что некоторые свойства стекол (например, плотность, предел прочности) в определенной степени зависят от таких факторов, как качество стекла, наличие газообразных включений, форма и размеры изделия, состояние поверхности, не учитываемых обычно в расчетных методах.

Далее рассматриваются методы расчетов свойств стекла в практической работе инженера-технолога.

3.1. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реологические свойства стекол, такие как вязкость, поверхностное натяжение, – важнейшие технологические свойства стекол.

3.1.1. Вязкость. Одной из характерных особенностей стекол является их способность к постепенному твердению при переходе из расплавленного состояния в твердое. Основным свойством, определяющим этот процесс, является вязкость.

Вязкость стекла, как и любой другой среды, обусловлена взаимодействием каждой из частиц вещества с окружающими ее частицами.

В случае движения жидкого или пластичного вещества одни слои вещества перемещаются относительно других. При этом они испытывают сопротивление, вызываемое силами внутреннего трения. Эти силы пропорциональны площади соприкосновения перемещающихся слоев и разнице скоростей их движения:

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1},$$

где S – площадь соприкосновения слоев, м^2 ; $(x_2 - x_1)$ – расстояние между слоями, м ; $(v_2 - v_1)$ – скорость перемещения одного слоя относительно другого, м/с ; η – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом динамической вязкости, $\text{Па} \cdot \text{с}$.

Коэффициент пропорциональности η характеризует силу, которую необходимо приложить к слою жидкости площадью 1 м^2 , чтобы его переместить относительно второго слоя такой же площади, находящегося на расстоянии 1 м относительно первого слоя, со средней скоростью 1 м/с .

Абсолютной единицей измерения вязкости в системе СИ является $1 \text{ Па} \cdot \text{с}$. В технической литературе более ранних лет изданий значение вязкости приводится в системе СГС и выражается в пуазах ($1 \text{ пз} = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$).

Величина, равная отношению коэффициента динамической вязкости η к плотности среды d , называется коэффициентом кинематической вязкости расплава ν :

$$\nu = \frac{\eta}{d}.$$

Величина, обратная ν , характеризует текучесть среды ($1 / \nu$).

Коэффициент динамической вязкости η отражает скорость выравнивания импульсов по объему жидкости, а коэффициент кинематической вязкости ν – скорость выравнивания скорости в объеме жидкости.

Вязкость стекла в значительной мере зависит от температуры и от его химического состава.

Температурная зависимость вязкости – важнейшая технологическая характеристика стекла, в значительной степени определяющая процессы стекловарения (стеклообразования, гомогенизации и осветления стекломассы), формования, отжига и закалки стекла.

Температурная зависимость вязкости расплавленных стекол приближенно выражается уравнением Френкеля – Андраде:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_{\eta}}{RT}},$$

где E_{η} – энергия активации вязкого течения, кДж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль · К) ($R = 8,314$ Дж/(моль · К)); T – температура, К; A – константа, которая находится в пределах 10^{-4} – 10^{-5} Па · с и определяется по уравнению Эйнштейна:

$$A = \frac{N \cdot h}{V},$$

где N – число Авогадро, моль⁻¹ ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); h – постоянная Планка, Дж · с ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с); V – мольный объем, л/моль.

Уравнение Френкеля – Андраде справедливо для неассоциированных жидкостей, это значит для расплавов, степень ассоциации которых не изменяется в просматриваемом интервале температур.

Поэтому в отношении стекол данное уравнение может быть распространено как на область высоких (выше T_f), так и очень низких температур (ниже T_g). В интервале стеклования происходит изменение структуры расплава, перегруппировка и упрочнение структурных связей и в этом случае E_{η} зависит от температуры.

Согласно Френкелю, энергия активации вязкого течения E_{η} равна энергии образования полости, в которую перемещается частица, и энергии перемещения частицы в полость. Для оксидных стекол энергия активации изменяется в пределах 80–630 кДж/моль и зависит от температуры. У металлов она значительно ниже – от 2 до 8 кДж/моль.

Если допустить, что $E_\eta = E_0 / T$, то уравнение Френкеля – Андраде примет вид

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_0}{T^2}},$$

где E_0 – величина, пропорциональная прочности связи катион – кислород.

Энергия активации вязкого течения стекол может быть определена графически из зависимости $\lg \eta = f(1 / T)$ по тангенсу угла наклона прямой.

Гомогенизация расплава состоит в усреднении его состава по всему объему и достигается за счет диффузии компонентов в условиях действия химического потенциала, обусловленного неравномерным распределением компонентов в расплаве. Диффузия ионов при действии химического потенциала описывается уравнением Стокса – Эйнштейна:

$$D_i = \frac{k \cdot T}{a \cdot \eta \cdot r_i},$$

где D_i – коэффициент диффузии; k – постоянная Больцмана, Дж/К ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); T – температура, °С; a – коэффициент, учитывающий форму частиц; η – коэффициент динамической вязкости, Па · с; r_i – радиус иона, м (приложение В).

Как следует из уравнения, высокие значения вязкости препятствуют гомогенизации расплавов.

Процесс осветления стекломассы заключается в удалении пузырей из объема расплава. Скорость подъема газовых пузырей зависит от их размеров, плотности стекла и вязкости. Согласно уравнению Стокса:

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \cdot d \cdot g}{9 \cdot \eta},$$

где r – радиус атома или молекулы, м (приложение В); d – плотность стекла, кг/м³; g – ускорение свободного падения, $g = 9,806$ м/с²; η – коэффициент динамической вязкости, Па · с.

Как следует из приведенного выше выражения, осветление расплава стекла протекает медленнее при наличии мелких пузырей и высоких значениях вязкости.

Интервал, в котором вязкость изменяется от 10^3 до 10^8 Па · с, определяет температурный интервал и темп формования изделий из стекломассы. Большую роль при этом играет скорость твердения стекла $d\eta / d\tau$, т. е. изменение вязкости во времени: $v_{\text{ТВ}} = d\eta / dt = d\eta / dT \cdot dT / d\tau$ ($d\eta / dT$ определяет «длину» стекла, а $dT / d\tau$ – его теплопрозрачность). Скорость твердения определяется температурным градиентом вязкости и скоростью охлаждения.

По характеру изменения вязкости в интервале формования различают «длинные» и «короткие» стекла. Мерой «длины» стекла является температурный интервал Δt , в пределах которого вязкость возрастает от 10^3 до 10^8 Па · с. У «коротких» стекол пластичная стекломасса при формовании затвердевает в более коротком температурном интервале, составляющем 100–150°C. В связи с этим для более эффективного использования деформационной способности стекломассы и ограничения влияния быстро развивающегося затвердевания не только требуется повысить скорость формования, но также формировать стекломассу в области более высоких температур. В итоге достигается сокращение первой и второй стадий процесса формования и увеличения его темпа в целом. Поэтому применение таких стекол позволяет повышать производительность стеклоформирующих машин.

«Длинные» стекла характеризуются температурным интервалом изменения вязкости, составляющим 250–500°C. Формование «длинных» стекол осуществить значительно проще, однако при этом увеличивается вероятность их кристаллизации при выработке, и что особенно важно, снижается скорость формования и производительность стеклоформирующих машин.

На скорость охлаждения стекломассы большое влияние оказывает «теплопрозрачность» стекломассы – ее прозрачность по отношению к лучистой энергии. Основное количество тепла формируемая стекломасса отдает за счет излучения в длинноволновой части ИК-спектра (2000–4000 нм).

Окрашенные стекла характеризуются малой теплопрозрачностью, т. е. сильно поглощают лучистую энергию, в связи с чем их излучательная способность с поверхности усиливается, а изнутри ослабевает. Таким образом, при охлаждении сформованного изделия из окрашенной стекломассы поверхностные слои твердеют быстрее, чем внутренние, тогда как отвод тепла изнутри осуществляется

только за счет излучения. В итоге между внутренними и поверхностными слоями возникает градиент температур, величина которого определяется толщиной изделия: чем она больше, тем выше градиент температур.

Вязкость стекла зависит от его химического состава. Эта зависимость обусловлена прочностью химических связей между ионами и степенью связанности кремнекислородного каркаса. В ряду силикатных стекол наиболее высокие значения вязкости при одинаковых температурных условиях характерны для кварцевого стекла. Введение оксидов щелочных металлов (Li_2O , Na_2O , K_2O) приводит к резкому снижению показателей вязкости, что обусловлено уменьшением степени связанности кремнекислородного каркаса за счет появления немостиковых атомов кислорода и ростом доли связей $\text{Me}-\text{O}$, прочность которых значительно ниже прочности связи $\text{Si}-\text{O}$ (приложение В).

Из щелочных катионов наиболее резко снижают вязкость ионы лития, хотя связь $\text{Li}-\text{O}$ является более прочной, чем связь $\text{Na}-\text{O}$ или $\text{K}-\text{O}$. Дело в том, что ионы натрия и калия характеризуются крупными размерами и более высокими координационными числами, чем ион лития, что затрудняет их подвижность и смещение из положения равновесия. Кроме того, обладая высокой поляризующей способностью, ионы лития значительно ослабляют связи $\text{Si}-\text{O}$.

Наиболее вязкими среди щелочно-силикатных стекол при одинаковых молекулярных составах и температуре являются расплавы калиевосиликатных стекол.

Следует отметить, что при введении в стекло нескольких щелочных оксидов, такие стекла часто имеют вязкость ниже, чем у стекол, содержащих только один щелочной оксид.

Введение в состав щелочных силикатных стекол оксидов щелочноземельных металлов способствует понижению показателей вязкости данного типа стекол. По интенсивности действия они могут быть расположены в следующей последовательности: $\text{MgO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{BaO}$, где каждый последующий оксид оказывает более сильное влияние, чем предыдущий.

В бесщелочных стеклах оксиды щелочноземельных металлов оказывают аналогичное действие, но порядок их расположения является обратным, т. е. оксид магния в наибольшей степени способствует уменьшению вязкости стекломассы.

Оксиды щелочноземельных металлов побочной подгруппы (ZnO, CdO, PbO) в значительно большей мере снижают вязкость, чем оксиды главной подгруппы. По возрастанию интенсивности воздействия оксиды располагаются в ряд $\text{ZnO} \rightarrow \text{CdO} \rightarrow \text{PbO}$.

Введение тугоплавких оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 во всех случаях вызывает повышение вязкости. Оксиды CaO (до 10 мас. %), B_2O_3 (до 15 мас. %), MgO и ZnO в большей степени понижают вязкость в области высоких температур и в меньшей степени в области низких температур.

Изменяя составы стекол, удастся варьировать их «длину». Добавки Na_2O (путем замены SiO_2 или CaO), K_2O , MgO (за счет CaO) способствуют удлинению температурного интервала формования. Замена SiO_2 на CaO, B_2O_3 (до 15–20 мас. %), Al_2O_3 или ZrO_2 делает стекло более коротким.

3.1.2. Расчет вязкости стекол по их химическому составу. Ввиду многообразия химических составов стекол и сложной зависимости вязкости от содержания отдельных компонентов единый физический метод ее расчета по химическому составу отсутствует. Однако разработано много эмпирических методов для расчета вязкости стекол определенных типов, относящихся к определенным системам и областям составов (М. В. Охотина, О. В. Мазурина, А. И. Привня, Л. Н. Шелудякова, T. Lakatos, P. Hrma, D. Oksoy и др.). Большинство из них основано на применении ряда эмпирических констант, характеризующих влияние отдельных компонентов стекла в определенных концентрационных и температурных интервалах. При использовании любых методов следует учитывать, что они дают достаточно точные результаты только для составов, принадлежащих той области, для которой разработан используемый метод.

В настоящем пособии рассмотрены следующие методы расчета вязкости стекол по их химическому составу в широком интервале температур: метод Гельхоффа и Томаса; метод Охотина, метод Охотина и Ким Ын Сана.

Расчет вязкости по методу Гельхоффа – Томаса. Для ориентировочного расчета температурной зависимости вязкости расплавов стекол от их химического состава можно воспользоваться методом замещения Гельхоффа и Томаса. Данные авторы определили влияние химического состава стекла на температуру, при которой его вязкость равна 10^{12} , $4 \cdot 10^7$, 10^3 и 10^2 Па · с. Такой

метод можно применять в широком интервале составов, но при этом должна быть известна вязкость стекла, близкого по составу к рассчитываемому.

Сущность метода заключается в допущении, что изменение уровня свойства стекла, вызванное замещением 1 мас. % SiO_2 в его составе на 1 мас. % другого оксида, линейно в пределах каждых 5 мас. % замещения, зависит от типа оксида и не зависит от содержания других оксидов.

Важным преимуществом применения метода Гельхоффа и Томаса для расчета вязкости стекла является широкий интервал составов, для которых определены расчетные коэффициенты. Однако необходимо иметь в виду, что достаточно точные данные при расчете по этому методу могут быть получены только в том случае, если химический состав стекла, вязкость которого определяют, достаточно близок к составу эталонного стекла или стекла с известной величиной вязкости при определенной температуре.

В табл. 14 приведены химические составы эталонных стекол и величины температур, соответствующие определенным значениям вязкости для них, установленные экспериментально Гельхоффом и Томасом.

Таблица 14

Зависимость вязкости эталонных стекол от температуры

Химический состав эталонного стекла		Температура, °C, соответствующая вязкости, Па · с			
оксид	содержание, мас. %	10^{12}	$4 \cdot 10^7$	10^3	10^2
SiO	82	470	610	870	1025
Na ₂ O	18				
SiO ₂	62	430	548	903	1080
Na ₂ O	18				
PbO	20				
SiO ₂	62	560	646	895	1010
Na ₂ O	18				
B ₂ O ₃	20				

Недостатком данного метода является то, что он предназначен для расчета только температур, которым соответствуют определенные величины вязкости, а не непосредственно самих значений вязкости.

Расчеты указанных выше температур выполняются с помощью таблиц констант (табл. 15–18).

Таблица 15

**Изменение температуры, соответствующей вязкости
стекла $\eta = 10^{12}$ Па · с, при замене в нем
1 мас. % SiO₂ на 1 мас. % соответствующего оксида**

Оксид	Изменение температуры, °С, при содержании оксида, мас. %									
	0–5	5–10	10–15	15–20	20–25	25–30	30–35	35–40	40–45	бо- лее 45
Na ₂ O	–	–	–4,0	–4,0	–4,0	–4,0	–4,0	–	–	–
K ₂ O	–	–	–	–3,0	–3,0	–3,0	–	–	–	–
MgO	+3,5	+3,5	+3,5	+3,5	+3,5	–	–	–	–	–
CaO	+7,8	+6,6	+4,2	+1,8	+0,4	0,0	–	–	–	–
ZnO	+2,4	+2,4	+2,4	+1,8	+1,2	+0,4	0,0	–	–	–
BaO	+1,4	0,0	–0,2	–0,9	–1,1	–1,6	–2,0	–2,6	–	–
PbO	–0,8	–1,4	–1,8	–2,4	–2,6	–2,8	–3,0	–3,1	–3,1	–
B ₂ O ₃	+8,2	+4,8	+2,6	+0,4	–1,5	–1,5	–2,6	–2,6	–2,8	–3,1
Al ₂ O ₃	+3,0	+3,0	+3,0	+3,0	–	–	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃	0,0	0,0	–0,6	–1,7	–2,2	–2,8	–	–	–	–

Таблица 16

**Изменение температуры, соответствующей вязкости
стекла $\eta = 4 \cdot 10^7$ Па · с, при замене в нем
1 мас. % SiO₂ на 1 мас. % соответствующего оксида**

Оксид	Изменение температуры, °С, при содержании оксида, мас. %									
	0–5	5–10	10–15	15–20	20–25	25–30	30–35	35–40	40–45	бо- лее 45
Na ₂ O	–	–	–7,1	–7,1	–7,1	–7,1	–	–	–	–
K ₂ O	–	–	–	–5,7	–5,7	–5,7	–	–	–	–
MgO	+2,4	+2,4	+2,4	+2,4	–	–	–	–	–	–
CaO	+3,2	+2,4	+1,8	+1,2	+1,0	+0,4	–	–	–	–
ZnO	+2,5	+2,5	+2,0	+1,4	0,0	–	–	–	–	–
BaO	–1,9	–1,9	–1,9	–1,9	–1,9	–1,9	–1,9	–1,9	–1,9	–1,9
PbO	–3,8	–3,8	–3,8	–3,8	–3,8	–3,8	–3,8	–3,8	–3,8	–3,8
B ₂ O ₃	+4,0	+2,2	+1,0	+0,4	–1,0	–1,0	–3,0	–3,0	–3,9	–3,9
Al ₂ O ₃	+4,5	+4,5	+4,5	–	–	–	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃	–1,5	–1,5	–1,5	–1,5	–1,5	–1,5	–	–	–	–

Таблица 17

**Изменение температуры, соответствующей вязкости
стекла $\eta = 10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$, при замене в нем
1 мас. % SiO_2 на 1 мас. % соответствующего оксида**

Оксид	Изменение температуры, °C, при содержании оксида, мас. %									
	0–5	5–10	10–15	15–20	20–25	25–30	30–35	35–40	40–45	бо- лее 45
Na_2O	–	–	–	–13,0	–13,0	–13,0	–	–	–	–
K_2O	–	–	–	–12,0	–12,0	–12,0	–12,0	–	–	–
CaO	–11,2	–7,0	+1,2	+10,4	+17,0	–	–	–	–	–
ZnO	–4,0	–4,8	–5,6	–6,4	–7,0	–7,6	–	–	–	–
BaO	–9,6	–7,6	–6,4	–5,6	–5,0	–4,8	–4,8	–	–	–
PbO	–8,6	–8,6	–8,6	–8,6	–8,6	–8,6	–8,6	–8,6	–8,6	–8,6
B_2O_3	–13,2	–12,0	–10,0	–8,8	–7,2	–7,2	–5,6	–5,6	–4,4	–4,4
Al_2O_3	+10,0	+10,0	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe_2O_3	–7,4	–7,4	–7,4	–7,4	–7,4	–7,4	–	–	–	–

Таблица 18

**Изменение температуры, соответствующей вязкости
стекла $\eta = 10^2 \text{ Па} \cdot \text{с}$, при замене в нем
1 мас. % SiO_2 на 1 мас. % соответствующего оксида**

Оксид	Изменение температуры, °C, при содержании оксида, мас. %									
	0–5	5–10	10–15	15–20	20–25	25–30	30–35	35–40	40–45	бо- лее 45
Na_2O	–	–	–	–	–14,8	–14,8	–14,8	–	–	–
K_2O	–	–	–	–	–14,0	–14,0	–14,0	–	–	–
CaO	–10,4	–8,0	–5,2	–1,2	+2,0	–	–	–	–	–
ZnO	–5,4	–6,0	–7,6	–9,2	–10,4	–11,2	–	–	–	–
BaO	–12,5	–10,4	–9,2	–8,6	–8,0	–8,0	–8,0	–8,0	–	–
PbO	–11,4	–11,4	–11,4	–11,4	–11,4	–11,4	–11,6	–11,6	–12,8	–12,8
B_2O_3	–11,8	–11,6	–10,4	–9,6	–8,0	–8,0	–6,8	–6,8	–5,6	–5,6
Al_2O_3	+12,8	+12,8	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe_2O_3	–10,2	–10,2	–10,2	–10,2	–10,2	–10,2	–	–	–	–

Как следует из приведенных выше таблиц, константа показывает, на сколько градусов должна измениться температура, чтобы значение вязкости сохранилось на том же уровне при замещении 1 мас. % SiO_2 на 1 мас. % другого оксида. Следует отметить, что

в случае замещения 1 мас. % другого оксида на 1 мас. % SiO_2 значения из табл. 15–18 берутся с противоположным знаком.

С помощью приведенных таблиц последовательно проводят замещения, преобразуя эталонный состав и приближая его к заданному. При этом одновременно следует учитывать соответствующие изменения температуры. Результаты замещений, как правило, приводятся в виде таблицы, в которой отражается вид замещения, изменение химического состава стекла и температуры, соответствующей определенным значениям вязкости, на каждой стадии замещения.

После расчета температур, соответствующих различным значениям вязкости, строится кривая температурной зависимости вязкости стекла в координатах $\lg \eta - T$.

Расчет вязкости по методу Охотина. Метод расчета, разработанный М. В. Охотиным, предназначен для расчета вязкости стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в области концентраций компонентов, мас. %: $\text{Na}_2\text{O} - 12-16$; $\text{MgO} - 0-5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0-5$; $\text{CaO} - 5-12$. Для таких стекол по методу М. В. Охотина можно рассчитать температуры, при которых вязкость соответствует заданным значениям $\lg \eta$.

Расчет производится по формуле

$$t(^{\circ}\text{C}) = A \cdot x + B \cdot y + C \cdot z + D,$$

где x – содержание оксида Na_2O , мас. %; y – суммарное содержание оксидов $(\text{CaO} + 3\text{MgO})$, мас. %; z – содержание Al_2O_3 , мас. %; A, B, C и D – константы для расчета температур, соответствующих заданным значениям вязкости, предлагаемые М. В. Охотиным, значения которых приведены в табл. 19.

Таблица 19

**Константы для расчета температур,
соответствующих заданной вязкости**

$\lg \eta$, Па · с	Константы			
	A	B	C	D
2	–22,87	–16,10	6,50	1700,40
3	–17,49	–9,95	5,90	1381,40
4	–15,37	–6,25	5,00	1194,27
5,5	–12,19	–2,19	4,58	980,75
6	–10,36	–1,18	4,35	910,96

Окончание табл. 19

$\lg \eta$, Па · с	Константы			
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
7	–8,71	0,47	4,24	815,89
8	–8,05	2,30	3,60	656,75
9	–8,61	2,64	3,56	715,46
10	–7,99	3,34	3,39	669,41
11	–7,43	3,20	3,52	637,27
12	–6,14	3,15	3,78	598,03
13	–6,29	4,01	3,24	561,50

На первом этапе расчета принимают, что в составе стекла содержится 3 мас. % MgO. Если содержание MgO в составе стекла является отличным от 3 мас. %, то после расчета температуры, соответствующей определенному значению вязкости, вводится поправка на содержание MgO. Значения температурных поправок приведены в табл. 20.

Таблица 20

**Температурные поправки при замене
1% CaO на 1% MgO**

$\lg \eta$, Па · с	2	3	4	8	9	10	11	12	13
Повышение температуры, °С	9	6	5	1	–1	–1,5	–2	–2,5	–3

После расчета температур, соответствующих различным значениям вязкости, строится кривая температурной зависимости вязкости стекла в координатах $\lg \eta - T$.

Расчет вязкости стекол по методу М. В. Охотина и Ким Ын Сана. М. В. Охотин вывел зависимость характеристических температур t_n от содержания оксида натрия для стекол бинарной системы Na₂O – SiO₂.

Эта зависимость имеет прямолинейный характер в случае, если составы стекол включают 29–44 мас. % Na₂O. Тогда температуры могут быть рассчитаны по формуле

$$t_n = a + b \cdot c,$$

где t_n – температура, °С; c – концентрация Na₂O, мас. %; a и b – постоянные, значения которых приведены в табл. 21.

Таблица 21

Значения постоянных a , b , α и β по Охотину

Вязкость, Па · с	a	b	α	β
10	1783,97	–15,70	5770	–0,4430
$10^{1,5}$	1564,36	–13,09	4165	–0,3780
10^2	1395,64	–11,23	4019	–0,3995
$10^{2,5}$	1272,60	–10,08	4046	–0,4296
10^3	1170,20	–9,21	3242	–0,3864

Если содержание Na_2O в указанной системе изменяется в пределах от 22 до 29 мас. %, то наблюдается криволинейный характер зависимости t_n от c , описываемой следующей формулой:

$$t_n = \alpha \cdot c^\beta,$$

где c – концентрация Na_2O , мас. %; α и β – постоянные, значения которых приведены в табл. 21.

На основании приведенных формул можно рассчитать температуры, соответствующие вязкостям, указанным в табл. 21, для стекол бинарной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, включающей 22–44 мас. % Na_2O . После соответствующих расчетов выполняется построение кривой зависимости $\lg \eta$ от температуры для стекла заданного химического состава. Затем по графику определяется температура, соответствующая не только указанным в таблице значениям вязкости, но и любым значениям $\lg \eta$, ограниченным диапазоном $10^0 - 10^3$ Па · с.

Современные расчеты вязкости стекол. Большим достижением в разработке новых подходов к расчетам свойств стекол явилось объединение многочисленных отдельных баз данных по свойствам модельных и промышленных стекол в Единую глобальную базу. Статистический анализ огромного массива данных этой базы позволил создать Глобальную статистическую модель стекол и разработать программное обеспечение, позволяющее проводить расчеты свойств стекол различных составов (Global Statistical Glass Model, A. Fluegel, <http://glassproperties.com>).

При разработке статистической модели вязкости стекол использованы более 2200 экспериментальных данных и введены корректирующие поправки на возможное улетучивание легколетучих компонентов при синтезе стекол и проведении измерений

вязкости расплавов, а также на возможное фазовое разделение (ликвацию) стекол некоторых составов в интервале стеклования.

Для расчета температурной зависимости вязкости в интерфейсе программы (<http://glassproperties.com/viscosity>) следует задать химический состав стекла в массовых или мольных процентах, после чего программа в автоматическом режиме представляет значения температур, соответствующих логарифму вязкости в интервале от 1 до 13,5 (Па · с), константы A , B и T_0 уравнения Фогеля – Фулчера – Таммана (VFT) и значение доверительного интервала рассчитанных значений температур при заданной доверительной вероятности.

3.1.3. Поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение характеризует работу, затрачиваемую на образование единицы площади поверхности раздела фаз при постоянной температуре. Единицей измерения поверхностного натяжения в системе СИ служит джоуль на метр квадратный (Дж/м²). Поверхностное натяжение играет существенную роль в технологии стекла. Так, в процессе синтеза стекла поверхностное натяжение определяет скорость удаления газовых пузырей из стекломассы, т. е. интенсивность процесса осветления. При образовании газовых пузырей в стекломассе величина их зависит от значения поверхностного натяжения стекломассы на границе с газовой фазой. Аналогично при образовании в стекломассе неоднородностей, химический состав которых отличается от химического состава основной стекломассы, их форма будет зависеть от величины поверхностного натяжения на границе «стекломасса – неоднородность». Поверхностное натяжение стекломассы существенно влияет на ее адгезию к поверхностям металлических форм, оказывая, тем самым, влияние на формование стеклянных изделий. Большое значение поверхностное натяжение имеет в технологии эмалирования, а также при пайке стекла с металлами и другими материалами. Особенно велика роль поверхностных сил при получении ленты стекла растеканием по расплаву металла (флоат-процесс).

Для экспериментального определения поверхностного натяжения стекломассы используют различные методы, причем различия в методах определения сильно влияют на полученные результаты, которые в зависимости от применяемой методики могут различаться на десятки процентов. Эту особенность необходимо учитывать при определении величины поверхностного натяжения

стекломассы расчетным путем и оценке точности полученных результатов.

Ряд авторов, изучавших поверхностное натяжение стекол, высказали предположение о возможности определения величины поверхностного натяжения при помощи обычной аддитивной формулы по химическому составу стекла, выраженному в массовом содержании.

Среди множества известных коэффициентов, используемых для расчета поверхностного натяжения, практическое значение имеют коэффициенты, предложенные Дитцелем. Определение поверхностного натяжения с их использованием справедливо для температур выше 900°C и составов стекол, включающих менее 25 мас. % ($R_2O + RO$).

Поверхностное натяжение по Дитцелю определяют по следующей формуле:

$$\sigma = [\sum P_i \cdot \sigma_i - (t - 900) \cdot 0,04] \cdot 10^{-4},$$

где P_i – содержание оксидов в стекле, мас. %; σ_i – парциальный коэффициент, предложенный Дитцелем и характеризующий влияние вводимых оксидов на поверхностное натяжение, величина которого приведена в табл. 22; t – температура расплава, °C.

Таблица 22

**Парциальные коэффициенты для оксидов,
входящих в состав стекол**

Показатель	Наименование оксида									
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	PbO	ZnO	Li ₂ O	
σ , Дж/м ²	3,4	0,8	6,2	4,8	6,6	3,7	1,2	4,7	4,6	
Показатель	Наименование оксида									
	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	V ₂ O ₅	CaF ₂	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	MnO	
σ , Дж/м ²	1,5	6,6	3,0	6,1	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	

В случае применения указанной формулы для составов стекол, включающих свыше 25 мас. % ($R_2O + RO$), рассчитанные значения поверхностного натяжения оказываются заниженными в сравнении с экспериментально полученными данными.

3.2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Эту группу свойств стекол широко применяют в теплотехнических расчетах. Знать величину коэффициента термического расширения стекла необходимо при подборе стекол для спаивания с другими стеклами, а также с такими материалами, как керамика и металлы. Теплофизические свойства стекол принадлежат к числу важнейших эксплуатационных свойств стекол различного назначения (конструкционного, строительного, защитного и т. д.).

Так, сочетание высокой светопрозрачности стеклоизделий с их термостойкостью обеспечивает широкое применение стекла на транспорте, в авиации, в химической промышленности. Сочетание низкой теплопроводности стекла с его высокой прозрачностью в видимом диапазоне позволяет широко его использовать в строительстве для остекления зданий. Возможность плавного изменения температурного коэффициента линейного расширения стекол в широких пределах путем изменения их химического состава позволяет использовать данный материал в качестве основного в электровакуумной промышленности, приборостроении, эмалировочной промышленности и т. д.

3.2.1. Теплоемкость. Теплоемкость – одно из теплофизических свойств стекла, характеризующее количество теплоты, которое необходимо подвести к телу для повышения его температуры на 1°C .

Истинная теплоемкость характеризует дифференциально малое количество теплоты, которое необходимо для дифференциально малого изменения нагрева тела и выражается следующим образом:

$$C = \frac{dQ}{dt},$$

где Q – количество теплоты, получаемой веществом извне, Дж.

Средняя теплоемкость определяется количеством теплоты, необходимым для нагревания единицы массы тела на 1°C .

В зависимости от того, к какому количеству вещества относят рассматриваемую теплоемкость, различают удельную ($\text{Дж}/(\text{кг} \cdot ^{\circ}\text{C})$) и молярную теплоемкость ($\text{Дж}/(\text{моль} \cdot ^{\circ}\text{C})$).

Удельную теплоемкость определяют по количеству тепла, которое необходимо затратить для нагрева единицы массы тела на

1°С. Она определяет скорость нагрева и охлаждения стекла и используется при расчете стекловаренных печей, печей отжига, стеклоформирующих машин и закалочных установок. Теплоемкость промышленных силикатных стекол при комнатной температуре в зависимости от их химического состава может изменяться от 0,30 до 1,05 кДж/(кг · °С).

В зависимости от внешних условий протекания процесса различают теплоемкость при постоянном давлении C_p (изобарическая теплоемкость) и при постоянном объеме C_V (изохорическая теплоемкость). Экспериментально определенные C_p для кварцевого стекла в температурной области 600°С лежат в интервале значений 0,70–1,15 кДж/(кг · °С).

Теплоемкость стекол возрастает по мере увеличения концентрации легких элементов. Наиболее низкой теплоемкостью обладают стекла, содержащие катионы тяжелых металлов (бария или свинца) (табл. 23).

Таблица 23

Теплофизические свойства промышленных стекол

Тип стекла	$\alpha \cdot 10^7$ (в интервале 20–300°С), °С ⁻¹	Термостойкость Δt , °С	Теплоемкость C_p , кДж/(кг · °С)	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м · °С)	Коэффициент температуропроводности $\lambda_c \cdot 10^7$, м ² /с
Кварцевое	5	1000	0,89	1,34	6,8
Пирекс	32	280	0,76	1,05	2,5
Листовое	89	60	0,85	0,87	4,1
С 38-1	37	185	–	0,92	–
С 48-3	48	150	–	–	–
С 120-11	120	–	–	–	–
К 8	–	–	0,73	0,96	1,9
КФ 3	106	–	0,69	0,84	1,6
ТК 5	83	–	0,51	0,71	1,5

Тюре показал, что в общем виде зависимость теплоемкости стекол от температуры можно выразить гиперболической формулой

$$c = \frac{a \cdot t + c_0}{b \cdot t + 1},$$

где c_0 – теплоемкость при 0°С, кДж/(кг · °С); t – температура, °С; a и b – константы.

Шарп и Гинтнер, обобщив это уравнение, предложили уточненную формулу для расчета теплоемкости стекол при температуре от -200°C до $+1300^{\circ}\text{C}$. Согласно данным авторам среднюю удельную теплоемкость стекла при температуре t определяют по формуле

$$c_{\text{ст}} = \frac{1}{0,00146 \cdot t + 1} \cdot [p_1 \cdot (a_1 \cdot t + c_1) + p_2 \cdot (a_2 \cdot t + c_2) + \dots + p_i \cdot (a_i \cdot t + c_i)],$$

где $p_1, p_2, \dots, p_n$ – содержание оксидов в стекле, мас. %; $a_1, a_2, \dots, a_i$ и $c_1, c_2, \dots, c_i$ – расчетные коэффициенты, приведенные в табл. 24.

Таблица 24

Коэффициенты для расчета средней удельной теплоемкости

Оксид	Коэффициент		Оксид	Коэффициент	
	a_i	c_i		a_i	c_i
SiO ₂	0,000468	0,1657	CaO	0,000410	0,1709
B ₂ O ₃	0,000598	0,1953	PbO	0,000013	0,0490
Al ₂ O ₃	0,000453	0,1765	Na ₂ O	0,000829	0,2229
MgO	0,000514	0,2142	K ₂ O	0,000445	0,1756

Для расчета истинной удельной теплоемкости стекла при температуре t может быть использована формула

$$c_{\text{ст}} = \frac{0,00146 \cdot a \cdot t^2 + 2 \cdot a \cdot t + c_0}{(0,00146 \cdot t + 1)^2},$$

где a и c_0 – расчетные коэффициенты.

Расчетные величины средней теплоемкости, определенные по данным Шарпа и Гинтнера, согласуются с экспериментальными величинами с точностью $\pm 1\%$.

Для расчета истинной удельной теплоемкости, если известна средняя теплоемкость, можно использовать выражение

$$c_{\text{ст}} = \frac{a \cdot t + c_{\text{ср}}}{0,00146 \cdot t + 1}.$$

Для определения средней удельной теплоемкости в произвольном интервале температур применяют формулу

$$c_{t_2-t_1} = \frac{c_2 \cdot t_2 - c_1 \cdot t_1}{t_2 - t_1}.$$

При высокой точности расчетных коэффициентов Шарпа и Гинтнера их существенным недостатком является небольшое количество оксидов, для которых определены коэффициенты. Поэтому данную методику нельзя использовать для стекол, включающих такие оксиды, как Li_2O , BaO , ZnO , TiO_2 , La_2O_3 и т. д.

Метод Винкельмана применим для более широкого круга составов стекол. Расчет теплоемкости стекла по данному методу ведут согласно аддитивной формуле

$$c_{\text{ср}} = \frac{p_1 \cdot c_1 + p_2 \cdot c_2 + p_3 \cdot c_3 + \dots + p_n \cdot c_n}{100},$$

где $c_{\text{ср}}$ – рассчитываемый показатель теплоемкости; $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ – содержание оксидов в стекле, мас. %; $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ – коэффициенты, характеризующие влияние оксидов на рассчитываемый показатель, величина которых приведена в табл. 25.

Таблица 25

**Коэффициенты для расчета удельной
теплоемкости стекол по Винкельману**

Оксид	K_2O	Na_2O	Li_2O	MgO	CaO	BaO	ZnO	PbO
Коэффициент	0,1860	0,2674	0,5497	0,2439	0,1903	0,0673	0,1248	0,0512
Оксид	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	As_2O_3	
Коэффициент	0,1913	0,2074	0,2374	0,1661	0,1600	0,1902	0,1276	

Теплоемкость стекла является свойством, величина которого может быть рассчитана достаточно точно.

Необходимо учитывать, что расчет теплоемкости стекол с использованием коэффициентов Винкельмана, приведенных в табл. 25, позволяет получить величины теплоемкости, соответствующие температурам, не превышающим 100°C .

3.2.2. Теплопроводность. Теплопроводность характеризует способность вещества проводить тепло в градиентном температурном поле от более горячих участков к более холодным. В стационарных условиях установившегося теплового потока количество тепла, передаваемое через плоскопараллельную пластинку от горячей ее стороны к холодной, подчиняется закону Фурье:

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot S \cdot \frac{dT}{dL},$$

где Q – количество тепла, передаваемое через пластинку толщиной L и площадью сечения S , перпендикулярного направлению потока, за время t , Дж. Количество тепла, передаваемое за малый промежуток времени, пропорционально градиенту температуры dT/dL .

Коэффициент пропорциональности λ , определяемый природой материала, называется коэффициентом теплопроводности, который отражает, какое количество тепла проходит в единицу времени через пластинку толщиной 1 м и площадью 1 м при разности температур 1°C.

Коэффициент теплопроводности промышленных силикатных стекол изменяется в пределах 0,60–1,34 Вт/м · °C.

В связи с низкой теплопроводностью стекол в процессе их нагрева и охлаждения возникает большая разность температур между внешними и внутренними слоями, что обуславливает необходимость подбора скоростей нагревания и охлаждения изделий из стекла.

Максимальное значение теплопроводности характерно для кварцевого стекла. При изменении химического состава стекла в сторону увеличения содержания модификаторов теплопроводность уменьшается. Причем тем значительнее, чем выше содержание модифицирующих компонентов.

Зависимость теплопроводности от температуры для кристаллических и аморфных веществ различна. Например, теплопроводность кварцевого стекла с понижением температуры плавно убывает, в то время как теплопроводность кристаллического кварца быстро растет. В первом приближении теплопроводность аморфных тел пропорциональна теплоемкости, а теплопроводность кристаллических тел обратно пропорциональна температуре.

Теплопроводность может быть достаточно точно определена по аддитивной формуле

$$\lambda_{\text{ср}} = \frac{p_1 \cdot \lambda_1 + p_2 \cdot \lambda_2 + p_3 \cdot \lambda_3 + \dots + p_n \cdot \lambda_n}{100},$$

где $\lambda_{\text{ср}}$ – рассчитываемый показатель теплопроводности; $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ – содержание оксидов в стекле, мас. %; $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n$ – аддитивные коэффициенты, характеризующие влияние оксидов на рассчитываемый показатель.

Аддитивные коэффициенты для расчета теплопроводности определяли многие исследователи, однако достаточно точные ре-

зультаты получаются при расчетах λ с использованием коэффициентов Д. И. Вильнера и О. В. Ильиной, которые приведены в табл. 26.

Таблица 26

**Коэффициенты для расчета коэффициента теплопроводности
по методу Д. И. Вильнера и О. В. Ильиной**

Оксид	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	BaO	ZnO
Коэффициент, $\lambda_i \cdot 10^6$, кал/см · с · °С	13,9	30,6	32,0	27,8	7,5	16,7
Оксид	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
Коэффициент, $\lambda_i \cdot 10^6$, кал/см · с · °С	12,7	20,8	25,5	36,0	25,6	15,6

Расчет с использованием данных аддитивных коэффициентов дает отклонение от экспериментальных результатов $\pm 5\%$.

Другой подход к расчету коэффициента теплопроводности (с использованием коэффициентов Винкельмана) предполагает выражение химического состава стекла в условных объемных процентах B_i . Определение теплопроводности стекла с применением коэффициентов Винкельмана выполняют по формуле

$$\frac{1}{\lambda} = B_1 \cdot \Lambda_1 + B_2 \cdot \Lambda_2 + B_3 \cdot \Lambda_3 + \dots + B_n \cdot \Lambda_n,$$

где $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3, \dots, \Lambda_n$ – аддитивные коэффициенты Винкельмана; $B_1, B_2, B_3, \dots, B_n$ – содержание отдельных оксидов в стекле, об. %, которое может быть рассчитано как

$$B_i = \frac{P_n / \rho_n}{P_1 / \rho_1 + P_2 / \rho_2 + P_3 / \rho_3 + \dots + P_n / \rho_n},$$

где $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \dots, \rho_n$ – аддитивные коэффициенты для расчета плотности стекла по Кнаппу (табл. 27); $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ – содержание отдельных оксидов в стекле, мас. %.

Таблица 27

Коэффициенты для расчета плотности стекла по Кнаппу

Оксид	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	BaO	ZnO
Коэффициент, $\rho_i \cdot 10^2$	2,657	2,840	2,942	3,495	4,344	4,140
Оксид	BeO	PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
Коэффициент, $\rho_i \cdot 10^2$	2,924	4,538	2,530	2,284	3,713	4,113

Еще одним методом определения коэффициента теплопроводности является метод Шарпа. Им предложена следующая формула для расчета коэффициента теплопроводности:

$$\lambda = \frac{P_1 \cdot S_1 + P_2 \cdot S_2 + \dots + P_i \cdot S_i}{P_1 \cdot R_1 + P_2 \cdot R_2 + \dots + P_i \cdot R_i},$$

где S_1, S_2, S_i и R_1, R_2, R_i являются расчетными коэффициентами, значения которых приведены в табл. 28.

Таблица 28

**Коэффициенты для расчета коэффициента
теплопроводности по методу Шарпа**

Оксид	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	BaO	ZnO
Коэффициент R	462,1	369,0	116,7	225,6	166,9	146,6
Коэффициент S	0,3448	0,3448	0,2564	0,2564	0,1408	0,1695
Оксид	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Коэффициент R	117,0	130,4	195,3	157,4	169,3	
Коэффициент S	0,1000	0,4348	0,3125	0,4255	0,2584	

3.2.3. Коэффициент температуропроводности. Коэффициент температуропроводности λ_c характеризует скорость выравнивания температуры изделия по толщине в нестационарном тепловом потоке, например, при его помещении с температурой t_1 в среду с температурой t_2 .

Коэффициент температуропроводности находят из следующего соотношения, м²/с:

$$\lambda_c = \frac{\lambda}{c \cdot d},$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м · °С; c – удельная теплоемкость, кДж/(кг · °С); d – плотность, кг/м³.

Значение коэффициента температуропроводности в зависимости от химического состава стекла может изменяться в пределах от $2,4 \cdot 10^7$ до $6 \cdot 10^7$ м²/с. Высокая температуропроводность характерна для кварцевого стекла и силикатных стекол, содержащих в своем составе оксиды легких элементов. Наиболее низкими значениями коэффициента температуропроводности обладают стекла, содержащие значительное количество оксидов тяжелых металлов.

3.2.4. Температурный коэффициент линейного расширения стекол. Нагревание тела при постоянном давлении вызывает увеличение линейных размеров и объема. Термическое расширение характеризуется объемным β и линейным α коэффициентами термического расширения. Поскольку стекло представляет собой изотропную среду, то термическое расширение вдоль всех кристаллографических осей является одинаковым, поэтому с достаточной степенью приближения можно принять, что $\beta = 3 \cdot \alpha$.

На практике используют средние значения β и α , вычисленные для некоторого температурного интервала ($\Delta t = 0\text{--}100^\circ\text{C}$; $100\text{--}200^\circ\text{C}$; $200\text{--}300^\circ\text{C}$; $0\text{--}300^\circ\text{C}$; $200\text{--}400^\circ\text{C}$ и т. д.).

$$\beta = \frac{\Delta V}{(V_0 \cdot \Delta t)_p};$$

$$\alpha = \frac{\Delta l}{(l_0 \cdot \Delta t)_p}.$$

Расчет по методу А. А. Аппена. Метод А. А. Аппена является аддитивным методом расчета свойств, учитывающим парциальный вклад каждого компонента в величину свойств, а также особенности строения стекол.

Расчет величины ТКЛР по методу А. А. Аппена производится по формуле

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{\sum M_i \cdot \bar{\alpha}_i}{\sum M_i} = \frac{\sum m_i \cdot \bar{\alpha}_i}{100},$$

где M_i и m_i – содержание оксида в стекле, мол. доли и мол. % соответственно; $\bar{\alpha}_i$ – усредненные парциальные числа ТКЛР для оксидов или химических соединений, которые представлены в приложении Г.

Парциальные числа $\bar{\alpha}$ для SiO_2 зависят от его содержания в стекле. При снижении содержания SiO_2 от 100 до 67 мол. % $\bar{\alpha}_{\text{SiO}_2}$ – постепенно возрастает, а затем остается постоянной величиной. Изменение парциальных свойств кремнезема связано со структурой стекла. С увеличением содержания Me_2O и MeO происходит постепенное дробление структурной сетки, уменьшение степени связности кремнекислородной сетки и это приводит к изменению относительного влияния SiO_2 на термическое расширение стекол.

Если содержание оксида кремния $m_{\text{SiO}_2} > 67$, то его парциальный показатель определяется по формуле

$$\bar{\alpha}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38 - 1,0 \cdot (m_{\text{SiO}_2} - 67).$$

Если $m_{\text{SiO}_2} < 67$, то $\bar{\alpha}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38$.

Парциальные показатели оксидов бора, титана и свинца также зависят от содержания компонентов в составе стекла и представлены в табл. 29.

Таблица 29

**Усредненные парциальные коэффициенты ТКЛР
в интервале 20–400°C (по А. А. Аппену)**

Оксид	Молекулярная масса, г/моль	Пределы применения, мол. %	$\bar{\alpha} \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$	Формулы для расчета парциального числа (m_i – содержание оксида, мол. %)
Li ₂ O	29,9	0–30	270 (270)	Значения $\bar{\alpha}$, заключенные в скобки, относятся к двухкомпонентным стеклам R ₂ O – SiO ₂
Na ₂ O	62,0	0–25	395 (410)	
K ₂ O	94,2	0–20	465* (490)	–
Cs ₂ O	281,2	0–20	490, 550**	–
BeO	24,0	0–30	45	–
MgO	40,3	0–25	60	–
CaO	56,1	0–25	130	–
SrO	103,6	0–30	160	–
BaO	153,4	0–40	200	–
ZnO	81,4	0–20	50	–
PbO	223,2	0–50	130–190	$\bar{\alpha}_{\text{PbO}} \cdot 10^7 = 130 + 5 \cdot (m_{\text{R}_2\text{O}} - 3)$
CdO	128,4	0–20	115	–
MnO	70,9	0–25	105	–
FeO	71,8	0–20	55	–
CoO	74,9	0–20	50	–
NiO	74,7	0–15	50	–
CuO	76,6	0–10	30	–
B ₂ O ₃	–	0–30	От –50 до 0	$\bar{\alpha}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7 = 12,5 \cdot (4 - \psi) - 50$, где $\psi = \frac{m_{\text{R}_2\text{O}} + m_{\text{RO}}}{m_{\text{B}_2\text{O}_3}}$ (без учета содержания MgO, ZnO, PbO). Если $\psi > 4$, то $\bar{\alpha}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7 = -50$

Окончание табл. 29

Оксид	Молекулярная масса, г/моль	Пределы применения, мол. %	$\bar{\alpha} \cdot 10^7, K^{-1}$	Формулы для расчета парциального числа (m_i – содержание оксида, мол. %)
Al ₂ O ₃	101,9	0–20	–35	–
Sb ₂ O ₃	291,5	0–5	75	–
Ga ₂ O ₃	187,4	0–25	–20	–
SiO ₂	60,06	45–100	5–38	$\bar{\alpha}_{SiO_2} \cdot 10^7 = 38 - 1,0 \cdot (m_{SiO_2} - 67); m_{SiO_2} < 67; \bar{\alpha}_{B_2O_3} \cdot 10^7 = 38$
TiO ₂	79,9	0–25	От –20 до +30	$\bar{\alpha}_{TiO_2} \cdot 10^7 = 3 - 1,5 \cdot (m_{SiO_2} - 50)$
ZrO ₂	123,2	0–12	–60	–
SnO ₂	150,7	0–10	–45	–
P ₂ O ₅	142,0	–	140	–
CaF ₂	78,1	0–15	180	–
Na ₂ SiF ₆	188,1	0–8	340	–
Na ₃ AlF ₆	210	0–8	480	–

* Свойство K₂O в присутствии Na₂O. В стеклах, не содержащих Na₂O, $\bar{\alpha}_{K_2O} = 425 \cdot 10^{-7}$.

** Значение по данным Н. М. Бобковой.

Расчет по методу Л. И. Демкиной. Л. И. Демкина предложила методику для расчета α стекла, важной особенностью которой является возможность рассчитывать α для различных температурных интервалов. Определение ТКЛР по методу Л. И. Демкиной выполняют по следующей формуле:

$$\alpha_{cp} = \frac{b_1 \cdot \alpha_1 + b_2 \cdot \alpha_2 + b_3 \cdot \alpha_3 + \dots + b_n \cdot \alpha_n}{100},$$

где α_{cp} – рассчитываемый показатель ТКЛР; $b_1, b_2, b_3, \dots, b_i$ – объемные доли оксидов в стекле; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_i$ – аддитивные коэффициенты, характеризующие влияние оксидов на рассчитываемый показатель.

На основании представления об объемных долях вычисляют ТКЛР. Первоначально при расчете α выполняется пересчет содержания оксидов в стекле на объемные доли по формуле

$$b_i = \frac{P_i / s_i}{P_1 / s_1 + P_2 / s_2 + P_3 / s_3 + \dots + P_i / s_i},$$

где $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ – содержание отдельных оксидов в стекле, мас. %; $s_1, s_2, s_3, \dots, s_n$ – структурные коэффициенты для перехода от массового содержания к объемным долям, при использовании которых аддитивные коэффициенты остаются справедливыми в широком интервале составов (табл. 30).

Таблица 30

**Постоянные A_i, B_i , используемые
при расчете ТКЛР по методу Л. И. Демкиной**

Оксид	Структурная формула	Структурный коэффициент s_0	$A_i \cdot 10^7, 1/^\circ\text{C}$	$B_i \cdot 10^7, 1/^\circ\text{C}$	Предельное содержание компонентов, мас. %
Li ₂ O	–	30	203	0,47	30
Na ₂ O	Na ₂ O-I, Na ₂ O-II	62	354	0,42	15–30
K ₂ O	K ₂ O-I, K ₂ O-II	94	446	0,37	15
Rb ₂ O	–	187	500	–	15–30
Cs ₂ O	–	282	500	–	25
BeO	–	110	–180	0,53	30
MgO	[MgO] ₄	140	–240	1,41	15
CaO	–	84	70	0,54	20
SrO	–	164	135	0,50	10
BaO	BaO-I (для щелочных безборных стекол)	213	180	0,29	30
	BaO-II (для малощелочных и бесщелочных стекол типа БК и ТК)	213	290	0	15–50
ZnO	[ZnO] ₄	223	–110	1,50	15
CdO	–	338	–160	1,98	30
Sc ₂ O ₃	–	77	–90	0,44	10
Y ₂ O ₃	–	121	–25	0,25	25
La ₂ O ₃	–	171	–39	0,69	20
B ₂ O ₃	[BO ₄]	43	–42	0,45	–
	[BO ₃] ['] (при $K \geq 0,3$)	70	15	0,04	65
	[BO ₃] ^{''} (при $K = 0,1–0,3$)	70	$(95–205) \cdot K$	–	65

Окончание табл. 30

Оксид	Структурная формула	Структурный коэффициент s_0	$A_i \cdot 10^7$, 1/°C	$B_i \cdot 10^7$, 1/°C	Предельное содержание компонентов, мас. %
Al ₂ O ₃	[AlO] ₄	59	–26	0,45	10
Ga ₂ O ₃	–	102	25	0,14	60
In ₂ O ₃	–	147	–10	–	30
Tl ₂ O	–	236	35	2,75	25
TiO ₂	–	80	–12	0,11	15
ZrO ₂	–	123	–153	0,30	10
HfO ₂	–	211	175	–	10
SiO ₂	SiO ₂ -I	60	30	–0,075	80
	SiO ₂ -II	60	30	–0,092	80
GeO ₂	–	105	–30	0,19	25
SnO ₂	–	151	–208	0,68	20
PbO	PbO-I	343	120	0,60	46
	PbO-II	223	349	–0,19	48–65
	PbO-III	223	–	–	48–65
Nb ₂ O ₅	–	105	–40	0,37	30
Ta ₂ O ₅	–	213	–270	1,44	15
As ₂ O ₃	[AsO] ₄	107	12	0,47	10
Sb ₂ O ₃	[SbO] ₄	154	45	0,48	20
Bi ₂ O ₃	–	241	85	0,87	35
F [–]	–	19	123	0,10	10
CuO	–	80	–60	–	15
Er ₂ O ₃	–	199	–84	0,62	15
MnO	–	102	205	–	25
FeO	–	204	85	–	30
CoO	–	201	50	–	30
NiO	–	209	175	–	20

Далее определяют аддитивные коэффициенты α_i по формуле

$$\alpha_i = A_i + B_i \cdot t,$$

где A_i и B_i – постоянные для соответствующих оксидов (табл. 30); t – средняя температура для рассматриваемого интервала, °C.

Как видно из табл. 30, оксидам SiO₂, B₂O₃, PbO соответствуют несколько структурных коэффициентов и значений свойств оксида в стекле. Для определения требуемой величины необходимо руководствоваться следующими правилами.

1. Подавляющее большинство практических составов стекол содержит оксид кремния в форме SiO_2 -I. Форму SiO_2 -II применяют в том случае, когда содержание SiO_2 превышает 80 мас. %.

2. Для определения содержания в стекле B_2O_3 , находящегося в виде тетраэдров $[\text{BO}_4]$ (форма B_2O_3 -I) и треугольников $[\text{BO}_3]$ (форма B_2O_3 -II), Л. И. Демкина предложила следующий алгоритм. Сначала определяют так называемое кислородное число K по формуле

$$K = \frac{\text{PbO} + \text{BaO} + \text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{B}_2\text{O}_3}.$$

Если $K \geq 1,2$, а $\Delta\text{SiO}_2 > 0$, то весь B_2O_3 находится в стекле в виде тетраэдров $[\text{BO}_4]$, где $\Delta\text{SiO}_2 = n_{\text{SiO}_2} - [0,5 \cdot (n_{\text{ZnO}} + n_{\text{MgO}}) + (n_{\text{BaO}} + n_{\text{CaO}}) + 2 \cdot (n_{\text{B}_2\text{O}_3} + n_{\text{PbO}} + n_{\text{Na}_2\text{O}}) + 4 \cdot n_{\text{K}_2\text{O}}]$.

Если кислородное число $K > 1,2$ и $\Delta\text{SiO}_2 < 0$, то доля $[\text{BO}_4] = 2/3$, а доля $[\text{BO}_3] = 1/3$.

Если $K < 1,2$, то относительное содержание $[\text{BO}_4] / \text{B}_2\text{O}_3 = b_4$ можно определить по уравнению

$$b_4 = K - 0,20.$$

В случае барийсодержащих стекол значения b_4 определяются следующим образом.

При содержании $\text{BaO} \leq 9$ мол. % в калиевых стеклах b_4 рассчитывается как

$$b_4 = \frac{\text{th}(3,25 \cdot K - 2,01)}{2} + 0,40,$$

а в натриевых стеклах

$$b_4 = \frac{\text{th}(3,50 \cdot K - 2,63)}{2} + 0,30,$$

где K – кислородное число; $\text{th}(x)$ – гиперболический тангенс, определяемый как $\text{th}(x) = \frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1}$; x – переменная (в данном случае для калиевых стекол $x = 3,25 \cdot K - 2,01$).

При содержании BaO от 9 до 30 мол. % b_4 определяется как

$$b_4 = \frac{\text{th}(-0,17 \cdot K^2 + 130 \cdot K - 0,51)}{1,40} + 0,30.$$

3. В случае определения свойств свинецсодержащих стекол использовать коэффициенты, соответствующие форме PbO-I или дисиликату свинца $\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$, допустимо только при содержании PbO до 45–46 мас. %. При повышении содержания данного оксида сверх этой величины (при переходе к группе оптических стекол, так называемых тяжелых флинтгов) свойства, рассчитанные по коэффициентам PbO-I , оказываются заниженными. Для того чтобы рассчитанные величины свойств соответствовали экспериментальным данным, необходимо при расчетах использовать коэффициенты для всех трех форм: PbO-I , PbO-II и PbO-III .

Для стекол системы $\text{K}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ доли PbO-I , PbO-II и PbO-III обозначают через ζ_1 , ζ_2 и ζ_3 , причем $\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 = 1$.

По изменению долей оксида свинца, находящегося в формах PbO-I , PbO-II и PbO-III , все стекла разделяют на две группы A и B

в зависимости от величины отношения $\zeta = \frac{n_{\text{PbO}}}{n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{PbO}}}$.

Вводят понятие $\beta = \frac{4n_{\text{K}_2\text{O}}}{n_{\text{SiO}_2} - 2n_{\text{PbO-I}}}$, а затем по приведенным в

табл. 31 формулам определяют величину ζ_1 , ζ_2 и ζ_3 .

Таблица 31

Формула для расчета величин ζ_1 , ζ_2 и ζ_3

Группа стекло	$\zeta = \frac{n_{\text{PbO}}}{n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{PbO}}}$	Формулы для расчета величин		
		ζ_1	ζ_2	ζ_3
<i>A</i>	0–0,21	ζ	0	0
<i>B</i>	0,21–0,40	$0,11 + 0,475 \cdot \zeta$	$\zeta - (\zeta_1 + \zeta_3)$	$0,0165 \cdot (\beta - 0,85)$

После этого выполняют расчет $n_{\text{PbO-I}}$, $n_{\text{PbO-II}}$, $n_{\text{PbO-III}}$ по соответствующим уравнениям:

$$n_{\text{PbO-I}} = (n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{PbO}}) \cdot \zeta_1;$$

$$n_{\text{PbO-II}} = (n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{PbO}}) \cdot \zeta_2;$$

$$n_{\text{PbO-III}} = (n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{PbO}}) \cdot \zeta_3.$$

3.2.5. Термостойкость. Термостойкость характеризует свойства материалов выдерживать перепады температур без разрушения.

При резком охлаждении или нагревании в стекле возникают термоупругие напряжения. Механизм возникновения напряжений и их распределение в объеме материала можно рассмотреть на примере пластины стекла, нагретой до 100°C и резко охлажденной до 0°C путем погружения в ванну с водой. Скорость теплопередачи в поверхностном слое велика, вследствие чего температура поверхности изменяется от 100 до 0°C практически мгновенно. Сжатие поверхностного слоя Δl должно составить

$$\Delta l = \alpha \cdot (t_1 - t_2),$$

где t_1 – температура исходного состояния °C; t_2 – конечная температура, °C.

Сжатию поверхностного слоя препятствуют внутренние слои стекла, температура которых продолжает значительно превышать t_2 . Внутренние слои, находясь по отношению к поверхностному слою в растянутом состоянии, вызывают возникновение растягивающих поверхностных напряжений. По сечению образца устанавливается некоторый градиент температур и, соответственно, градиент напряжений. Напряжения в каждой точке изделия зависят от разности температур $t_{\text{cp}} - t$. Напряжение в слое пластины будет в этом случае иметь вид

$$\sigma_y = \sigma_z = \frac{E \cdot \alpha}{1 - \mu} \cdot (t_{\text{cp}} - t),$$

где E – модуль упругости, МПа; α – ТКЛР, K⁻¹; μ – коэффициент Пуассона; t_{cp} – средняя температура пластины, °C; t – температура в заданной точке пластины, °C

Возникающие в процессе охлаждения растягивающие напряжения, действующие на поверхностный слой, могут превышать реальный предел прочности изделия, что вызовет разрушение образца.

Большое значение имеет не только само напряжение, но и характер его распределения по объему изделия, продолжительность действия напряжений, однородность изделий, качество отжига. Если образец подвергается термоудару путем резкого нагревания, то схема возникновения напряжений будет подобна описанной, однако знаки напряжений будут обратными, т. е. в поверхностном слое будут возникать напряжения сжатия. Поскольку изделия из стекла обладают более высокой прочностью на сжатие, то устойчивость изделий из стекла к резкому нагреву оказывается более

высокой, чем к резкому охлаждению. Способность стекла выдерживать резкие перепады температур без разрушения используется в промышленной технологии закаленных стекол.

Коэффициент термостойкости материала может быть рассчитан по формуле Винкельмана – Шота:

$$K = S \cdot \frac{\sigma_{\text{раст}}}{E \cdot \alpha} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{c \cdot d}},$$

где S – константа, учитывающая форму и размеры изделий; $\sigma_{\text{раст}}$ – предел прочности при растяжении, МПа; E – модуль упругости, МПа; α – ТКЛР, K^{-1} ; λ / cd – коэффициент температуропроводности, $\text{m}^2/\text{с}$.

Термостойкость тем выше, чем выше предел прочности и коэффициент температуропроводности и чем ниже модуль упругости и коэффициент термического расширения: ниже модуль упругости – ниже коэффициент термического расширения, выше коэффициент температуропроводности.

В ряду силикатных стекол наиболее высокой термостойкостью, порядка 1000°C , обладает кварцевое стекло, для которого характерно оптимальное сочетание параметров, определяющих коэффициент термостойкости, а именно: наиболее низкое в ряду силикатных стекол значение α_t , наиболее высокий коэффициент температуропроводности.

Термостойкость находится в сложной зависимости от свойств материала, поэтому невозможно проследить влияние одного или нескольких компонентов стекла на коэффициент термостойкости.

В зависимости от значения K стекла делятся на три группы:

- нетермостойкие (K до 100°C);
- термостойкие (K до 160°C);
- высокотермостойкие (K до 220°C).

Кварцевое стекло, малощелочные высокоглиноземистые боросиликатные стекла типа пирекс являются не только термостойкими, но и жаропрочными. Термостойкость изделия в большой степени зависит от его толщины. Ориентировочно эту зависимость можно представить в виде соотношения

$$\Delta t = \frac{K}{\sqrt{l}},$$

где l – толщина стенки изделия, мм; K – коэффициент термостойкости.

Термостойкость тонкостенных изделий при прочих равных условиях оказывается более высокой.

3.3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Высокая прозрачность оксидных стекол к излучению оптического диапазона света сделала их незаменимыми материалами для остекления зданий и различных видов транспорта, изготовления светильников, зеркал и оптических приборов, включая лазерные, ламп различного ассортимента и назначения, осветительной аппаратуры, телевизионной, кино- и фототехники и т. д.

Оптические свойства характеризуют закономерности распространения света в веществе в зависимости от его молекулярного строения. Большая часть стекол пропускает свет и другие виды лучистой энергии. Оптические свойства особенно важны при подборе стекол, используемых в оптических приборах.

Различают оптические постоянные – показатель преломления, средняя дисперсия и коэффициент дисперсии – и оптические характеристики – пропускание, отражение и поглощение стекол.

3.3.1. Оптические постоянные стекол. Показатель преломления является относительной величиной, которая характеризует преломляющую способность вещества (в данном случае стекла) и определяется как отношение скорости распространения света в вакууме к скорости его распространения в стекле:

$$n = \frac{c}{v},$$

где c – скорость распространения света в вакууме, м/с ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с); v – скорость распространения света в среде, м/с.

От величины показателя преломления зависит изменение направления светового луча при его переходе из одной среды в другую. Чем больше показатель преломления стекла, тем меньше угол преломления, при равных значениях угла падения.

Величина показателя преломления зависит от ряда факторов: химического состава стекла, его плотности, доли немостиковых атомов кислорода, температуры.

Дисперсия характеризует изменение преломляющей способности вещества при изменении длины волны электромагнитного излучения. Дисперсия показателя преломления возникает в результате резонансного поглощения энергии излучения электронами вещества. Количественно дисперсию характеризуют разностью показателей преломления для некоторых монохроматических излучений: излучение желтого цвета с длиной волны 589,3 нм (*D*-линия), красное монохроматическое излучение с длиной волны 656,3 нм (*C*-линия) и синее излучение с длиной волны 486,1 нм (*F*-линия).

Разность показателей преломления для коротковолновой *F*-линии и длинноволновой *C*-линии называют средней дисперсией:

$$\Delta n = n_F - n_C.$$

Средняя дисперсия определяет угол расхождения лучей после прохождения через призму.

Частные дисперсии характеризуют изменение показателя преломления в более узком интервале длин волн и равны разности показателей преломления средней *D*-линии и одной из крайних линий:

$$\Delta n_1 = n_F - n_D; \Delta n_2 = n_D - n_C.$$

Относительные дисперсии равны отношению частных дисперсий к средней:

$$\frac{n_C - n_D}{n_F - n_C};$$
$$\frac{n_D - n_C}{n_F - n_C}.$$

Для расчетов часто пользуются коэффициентом дисперсии ν_D :

$$\nu_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}.$$

Показатель преломления силикатных стекол в зависимости от их химического состава может изменяться от 1,44 до 2,20; средняя дисперсия – от 0,0055 до 0,0300; коэффициент дисперсии – от 25 до 100. Среди многообразия всех оксидных стекол самая низкая величина показателя преломления свойственна кварцевому стеклу (порядка 1,475).

Понятие *рефракции* используют для установления связи между показателем преломления вещества и его плотностью. Различают молярную, ионную и удельную рефракцию.

Молярная рефракция прямо пропорциональна поляризуемости ионов, входящих в состав стекла и определяется следующим образом:

$$R_m = V_m \cdot \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right),$$

где V_m – молярный объем стекла, определяемый как отношение молекулярной массы стекла к его плотности; n – показатель преломления стекла для соответствующей длины волны.

Ионную рефракцию можно использовать только при выборе ионов с целью изменения показателя преломления стекол, а не для количественных вычислений. Ионная рефракция зависит от поляризуемости ионов, поэтому для крупных катионов типа Pb^{2+} , Tl^{+} значения рефракции велики.

Удельная рефракция индивидуального вещества представляет собой константу, зависящую от природы вещества и не зависящую от температуры и давления. Удельная рефракция применяется при проектировании оптических систем, в которых масса используемого стекла является существенным фактором, и определяется как

$$R_s = \frac{1}{d} \cdot \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right),$$

где d – плотность стекла, $кг/м^3$.

3.3.2. Расчет оптических постоянных по методу А. А. Аннена.

Расчет по данной методике аналогичен приведенной в п. 3.2.4 для расчета величины ТКЛР.

Общая формула для расчета показателя преломления:

$$n = \sum \bar{n}_i \cdot \gamma_i,$$

$$\text{или } n = \frac{\sum \bar{n}_i \cdot m_i}{100},$$

где n – показатель преломления; $\bar{n}_i$ – парциальное число i -того компонента в стекле (приложение Г); γ_i – мольная доля i -того ком-

понента (при общей сумме мольных долей, равной 1), m_i – содержание i -того компонента, мол. %.

Для SiO_2 $\bar{n}_i$ является переменной величиной и в случае, если $\text{SiO}_2 \geq 67$ мол. %, вычисляется по формуле

$$\bar{n}_{\text{SiO}_2} = 1,475 - 0,0005 \cdot (\text{SiO}_2 - 67),$$

где SiO_2 – содержание оксида SiO_2 , мол. %.

Если в составе стекла содержание $\text{SiO}_2 \leq 67$ мол. %, то значения $\bar{n}_{\text{SiO}_2}$ принимаются условно постоянными и равными 1,475.

Изменение парциальных свойств кремнезема связано со структурой стекла. По мере увеличения содержания Me_2O и MeO происходит постепенное уменьшение степени связности кремнекислородной сетки стекла и повышение его плотности.

Парциальные числа $\bar{n}$ являются непостоянными также для оксидов B_2O_3 и PbO . В случае оксида свинца расчет парциального числа определяется согласно следующему выражению:

$$\bar{n}_{\text{PbO}} = 2,350 - 0,0067 \cdot (\sum \text{Me}_m \text{O}_n - 50),$$

где $\sum \text{Me}_m \text{O}_n = \sum (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ – суммарное содержание, мол. %.

В связи со сложностью изменения свойств в свинецсодержащих стеклах приведенная формула может давать точные результаты в случае, если химический состав стекла удовлетворяет следующим условиям: содержание $\text{SiO}_2 \geq 45$ мол. %; содержание $\text{B}_2\text{O}_3 \leq 15$ мол. %; содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15$ мол. %, а при высоком содержании PbO в составе стекла суммарное содержание R_2O не должно превышать 15 мол. %, а K_2O – 10 мол. %.

Для расчета парциального показателя оксида бора $\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3}$ сначала рассчитывается коэффициент ψ :

$$\psi = \frac{\text{R}_2\text{O}(\text{RO}) - \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{B}_2\text{O}_3},$$

где $\text{R}_2\text{O}(\text{RO})$ – суммарное содержание оксидов Na_2O , K_2O , CaO , BaO , SrO , PbO , выраженное в мольных долях или мол. %.

Затем в зависимости от содержания SiO_2 применяют формулы согласно табл. 32.

Таблица 32

Формулы для вычисления $\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3}$

Содержание SiO ₂ , мол. %	Значение ψ	Формулы
44–64	$\psi > 4$ $4 > \psi > 1$ $1 > \psi > 1/3$	$\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,710 \text{ (const)}$ $\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,710 - 0,048 \cdot (4 - \psi)$ $\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,470 + 0,048 \cdot (3 - 1 / \psi)$
71–80	$\psi > 1,6$ $1,6 > \psi > 1$ $1 > \psi > 0,5$ $0,5 > \psi > 1/3$	$\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,710 \text{ (const)}$ $\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,710 - 0,12 \cdot (1,6 - \psi)$ $\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,520 + 0,12 \cdot (2 - 1 / \psi)$ $\bar{n}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,470 + 0,048 \cdot (3 - 1 / \psi)$

Определение средней дисперсии и коэффициента дисперсии по методу А. А. Аппена выполняется аналогичным образом, а в качестве парциальных чисел используются $(n_F - n_C)_0$ или $(\nu_D)_0$ соответственно (приложение Г).

3.3.3. Расчет оптических постоянных по методу Л. И. Демкиной. Определение показателя преломления по методу Л. И. Демкиной выполняют по следующей формуле:

$$n = \sum \frac{P_i}{s_i} \cdot n_i / \sum \frac{P_i}{s_i},$$

где $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ – содержание отдельных оксидов в стекле, мас. %; $s_1, s_2, s_3, \dots, s_n$ – структурные коэффициенты для перехода от массового содержания к объемным долям, при использовании которых аддитивные коэффициенты остаются справедливыми в широком интервале составов; n_i – парциальное число i -того компонента в стекле (табл. 33).

Таблица 33

Постоянные A_i, B_i , используемые при расчете ТКЛР по методу Л. И. Демкиной

Оксид	Структурный коэффициент s_0	$(n_D)_0$	$(n_F - n_C)_0$	ν_D
Li ₂ O	30	1,65	0,0127	51,2
Na ₂ O	62	1,59	0,0143	41,3
K ₂ O	94	1,58	0,0125	46,4
Rb ₂ O	187	1,67	0,0134	50,0

Окончание табл. 33

Оксид	Структурный коэффициент s_0	$(n_D)_0$	$(n_F - n_C)_0$	v_D
Cs ₂ O	282	1,77	0,0174	44,3
BeO	110	1,72	0,0092	78,3
MgO	140	1,63	0,0130	48,4
CaO	84	1,83	0,0177	46,9
ZnO	223	1,96	0,0285	33,7
SrO	164	1,87	0,0180	48,3
CdO	188	2,07	0,030	35,7
BaO	213	2,025	0,0228	45,0
B ₂ O ₃ -I	43	1,61	0,0075	81,3
B ₂ O ₃ -II	70	1,464	0,0067	69,3
Al ₂ O ₃	59	1,49	0,0085	57,6
Sc ₂ O ₃	77	1,99	0,0254	39,1
Ga ₂ O ₃	102	1,67	0,0139	48,2
Y ₂ O ₃	121	1,95	0,0207	46,1
In ₂ O ₃	147	2,01	0,0320	31,7
La ₂ O ₃	171	2,08	0,0252	43,0
Tl ₂ O	236	2,09	0,0618	17,7
SiO ₂ -I	60	1,475	0,00695	68,3
SiO ₂ -II	60	1,458	0,00675	67,8
TiO ₂	80	2,13	0,0546	20,7
GeO ₂	105	1,607	0,0146	41,6
ZrO ₂	123	2,17	0,0387	30,2
SnO ₂	151	2,03	0,0290	35,5
HfO ₂	210	1,90	0,0257	35,0
PbO-I	343	2,46	0,0770	19,0
PbO-II	223	2,46	0,0770	19,0
PbO-III	223	2,50	0,1160	12,9
P ₂ O ₅	63	1,50	0,0072	69,4
As ₂ O ₃	107	1,57	0,0160	35,6
Nb ₂ O ₅	125	2,05	0,0409	25,2
Sb ₂ O ₃	154	2,07	0,0460	23,3
Ta ₂ O ₅	213	2,25	0,0451	27,7
Bi ₂ O ₃	241	2,45	0,0760	19,1

Как видно из табл. 33, оксидам SiO₂, B₂O₃, PbO соответствуют несколько структурных коэффициентов и значений свойств оксида в стекле. Для определения требуемой величины необходимо руководствоваться следующими правилами.

1. Подавляющее большинство практических составов стекол содержит оксид кремния в форме SiO₂-I. Форму SiO₂-II применяют в том случае, когда содержание SiO₂ превышает 80 мас. %.

2. Для определения содержания в стекле B_2O_3 , находящегося в виде тетраэдров $[BO_4]$ (форма B_2O_3 -I) и треугольников $[BO_3]$ (форма B_2O_3 -II), Л. И. Демкина предложила следующий алгоритм. Сначала определяют так называемое кислородное число K по формуле

$$K = \frac{PbO + BaO + CaO + K_2O + Na_2O - Al_2O_3}{B_2O_3}.$$

Если $K \geq 1,2$, а $\Delta SiO_2 > 0$, то весь B_2O_3 находится в стекле в виде тетраэдров $[BO_4]$, где $\Delta SiO_2 = n_{SiO_2} - [0,5 \cdot (n_{ZnO} + n_{MgO}) + (n_{BaO} + n_{CaO}) + 2 \cdot (n_{B_2O_3} + n_{PbO} + n_{Na_2O}) + 4 \cdot n_{K_2O}]$.

Если кислородное число $K > 1,2$ и $\Delta SiO_2 < 0$, то доля $[BO_4] = 2/3$, а доля $[BO_3] = 1/3$.

Если $K < 1,2$, то относительное содержание $[BO_4] / B_2O_3 = b_4$ можно определить по уравнению:

$$b_4 = K - 0,20.$$

В случае барийсодержащих стекол значения b_4 определяются следующим образом.

При содержании $BaO \leq 9$ мол. % в калиевых стеклах b_4 рассчитывается как

$$b_4 = \frac{\text{th}(3,25 \cdot K - 2,01)}{2} + 0,40,$$

а в натриевых стеклах

$$b_4 = \frac{\text{th}(3,50 \cdot K - 2,63)}{2} + 0,30,$$

где K – кислородное число; $\text{th}(x)$ – гиперболический тангенс, определяемый как $\text{th}(x) = \frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1}$; x – переменная (в данном случае для калиевых стекол $x = 3,25 \cdot K - 2,01$).

При содержании BaO от 9 до 30 мол. % b_4 определяется как

$$b_4 = \frac{\text{th}(-0,17 \cdot K^2 + 130 \cdot K - 0,51)}{1,40} + 0,30.$$

3. В случае определения свойств свинецсодержащих стекол использовать коэффициенты, соответствующие форме PbO -I или дисиликату свинца $PbO \cdot 2SiO_2$, допустимо только при содержании

PbO до 45–46 мас. %. При повышении содержания данного оксида сверх этой величины (при переходе к группе оптических стекол, так называемых тяжелых флинтгов) свойства, рассчитанные по коэффициентам PbO-I, оказываются заниженными. Для того чтобы рассчитанные величины свойств соответствовали экспериментальным данным, необходимо при расчетах использовать коэффициенты для всех трех форм: PbO-I, PbO-II и PbO-III.

Для стекол системы $K_2O - PbO - SiO_2$ доли PbO-I, PbO-II и PbO-III обозначают через ζ_1 , ζ_2 и ζ_3 , причем $\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 = 1$.

По изменению долей оксида свинца, находящегося в формах PbO-I, PbO-II и PbO-III, все стекла разделяют на две группы *A* и *B*

в зависимости от величины отношения $\zeta = \frac{n_{PbO}}{n_{SiO_2} + n_{PbO}}$.

Вводят понятие $\beta = \frac{4n_{K_2O}}{n_{SiO_2} - 2n_{PbO-I}}$, а затем по имеющимся в

табл. 31 формулам определяют величину ζ_1 , ζ_2 и ζ_3 , после чего выполняют расчет n_{PbO-I} , n_{PbO-II} , $n_{PbO-III}$ по уравнениям, приведенным на с. 73.

Определение величины средней дисперсии и коэффициента дисперсии по методу Л. И. Демкиной выполняется по формуле, приведенной на с. 80. Выбор парциального числа оптических постоянных осуществляется согласно данным табл. 33.

3.3.4. Оптические характеристики стекол. Пропускание, поглощение, рассеяние и отражение света являются результатом взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.

При падении монохроматического излучения интенсивностью I_0 на образец стекла происходят следующие явления (рис. 1).

Указанные на рис. 1 отношения характеризуют следующее.

Отношение интенсивности отраженного от пластины стекла света к интенсивности монохроматического излучения определяется коэффициентом отражения $R = I_1 / I_0$.

Коэффициент поглощения и рассеяния есть не что иное, как отношение интенсивности рассеянного и поглощенного света к интенсивности монохроматического излучения $A = I_2 / I_0$.

Коэффициент светопропускания определяется как отношение интенсивности прошедшего через пластину стекла света к интенсивности монохроматического излучения $T = I_3 / I_0$.

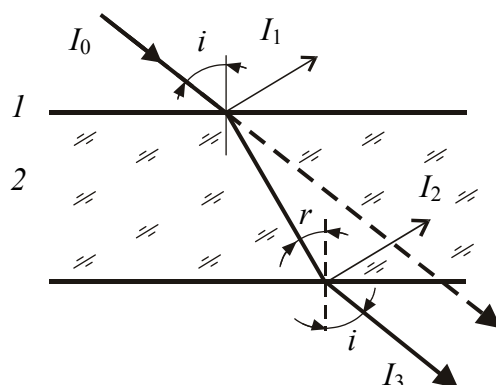


Рис. 1. Путь светового луча при прохождении его через плоскопараллельную пластину:

I – воздух; 2 – стекло; I_0 – интенсивность монохроматического излучения; I_1 – интенсивность отраженного света от двух поверхностей раздела «стекло – воздух»;
 I_2 – интенсивность рассеянного и поглощенного света;
 I_3 – интенсивность прошедшего через пластину стекла света

При этом постоянство выражения $I_0 = I_1 + I_2 + I_3$ всегда сохраняется.

Для листового стекла толщиной 1 см коэффициент светопропускания T изменяется в пределах от 88 до 90%, коэффициент поглощения A – от 0,5 до 3,0%, а коэффициент отражения в зависимости от содержания красящих компонентов R – от 8 до 9%.

Особенно высокой светопрозрачностью должны обладать оптические стекла.

Следует всегда учитывать, что коэффициент светопропускания T прямо пропорционален его отражающей и поглощающей способности. Теоретически даже идеальное, непоглощающее свет стекло не может пропускать света более 92%, так как обе его поверхности отразят не менее 8% световых лучей.

Величина отражения светового луча на границе раздела фаз при угле падения, равном 0, определяется их относительным показателем преломления n . Доля отраженного света от одной поверхности раздела в этом случае определяется уравнением Френеля:

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}.$$

Согласно уравнению Френеля для стекла с показателем преломления 1,54 в случае, если угол падения равен 0° , коэффициент

отражения от одной поверхности стекла составляет 4,3%, от двух поверхностей – 8,6%. В случае увеличения угла падения светового луча до 50° коэффициент отражения возрастет до 6,6%, при изменении угла падения до 80° – до 39%, при изменении до 89° – до 91%. При падении светового луча под углом 90° свет полностью будет отражаться от поверхности раздела «воздух – стекло».

Увеличение показателя преломления стекла до 1,9 при угле падения 0° вызывает рост коэффициента отражения до 10%.

Высокая отражательная способность поверхностей стекол имеет огромное практическое значение для полупрозрачных зеркал, при исследовании полированных шлифов в отраженном свете, для художественных хрустальных изделий.

В сложных оптических приборах с большим числом оптических деталей и, как следствие, большим числом поверхностей раздела «воздух – стекло» высокая отражательная способность поверхностей является нежелательным эффектом. В этом случае общие потери на отражение могут составлять порядка 60–90%.

Снизить потери на отражение при высоких значениях показателя преломления изделий из стекла можно путем нанесения тонкой пленки с показателем преломления не больше показателя преломления стекла $n_{пл} = \sqrt{n_{ст}}$. При этом геометрическая толщина пленки должна составлять 1/4 длины волны света в той области спектра, где необходимо получить минимальное пропускание.

Для всех известных соединений условие прозрачности выражается соотношением

$$\frac{hc}{\lambda} < \Delta E,$$

т. е. энергия кванта излучения должна быть меньше ширины запрещенной зоны веществ.

Существующий в технологии стекла термин «собственное поглощение» подразумевает отсутствие поглощения, обусловленного оптической неоднородностью вещества, наличием поверхностей раздела фаз, присутствием красящих примесей.

Из представленного выше соотношения можно вывести граничное условие прозрачности $hc / \lambda = \Delta E$, при котором энергия кванта излучения с длиной волны $\lambda = \lambda_{гр}$ окажется достаточной для возбуждения электронов и переброса их из валентной зоны в

зону проводимости, который будет сопровождаться поглощением энергии электромагнитного излучения.

Из приведенного соотношения можно также вычислить граничное значение $\lambda_{\text{гр}}$, которое показывает, при каких значениях длины волны вещество будет прозрачно, а при каких – непрозрачно. Из граничного условия находят величину граничной длины волны $\lambda_{\text{гр}}$, под которой понимают границу начала пропускания излучения веществом. При значениях $\lambda > \lambda_{\text{гр}}$ вещество прозрачно, так как hc / λ оказывается меньше ΔE . При значениях $\lambda < \lambda_{\text{гр}}$ вещество будет непрозрачно, так как энергия кванта излучения hc / λ окажется больше ширины запрещенной зоны ΔE . Учитывая, что h и c являются константами, и выражая их значения в соответствующих размерностях, получаем соотношение $\Delta E = 1237 / \lambda_{\text{гр}}$. Зная ширину запрещенной зоны, можно определить границу пропускания любого вещества. Так, для кварцевого стекла, например, $\Delta E = 8,1$ эВ, откуда $\lambda_{\text{гр}} = 152$ нм.

Как известно, кварцевое стекло действительно отличается высокой прозрачностью в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра.

Высокой прозрачностью в оптическом диапазоне длин волн обладают также силикатные стекла, не содержащие примесей, большинство оксидных стекол на основе борного ангидрида и пятиоксида фосфора, фторбериллатные стекла.

Ход спектральной кривой позволяет также ориентировочно оценить $\lambda_{\text{гр}}$. Принимают, что $\lambda_{\text{гр}}$ соответствует пропусканию веществом 50% падающего излучения или 0,3 единиц оптической плотности, так как $D = \lg 100 / 50 = 0,3$.

Окрашивание силикатных стекол обусловлено присутствием красящих примесей. Спектральная кривая окрашенного стекла характеризуется появлением избирательной или сплошной полосы поглощения в видимой области спектра. Окраска стекол обусловлена избирательным поглощением лучей света в определенных областях спектра, причем цветное стекло хорошо пропускает лучи определенной длины волны (приложение Д), которые мы видим, и в значительной мере поглощают остальные лучи. Природа компонентов и соединений, способных окрашивать стекла, различна. В связи с этим можно выделить три группы красителей, окрашивающих силикатные стекла: ионные, молекулярные, коллоидные.

К группе ионных красителей относятся катионы переходных и редкоземельных элементов (3d- и 4f-элементы), особенность электронного строения которых состоит в том, что в ионном состоянии они имеют неспаренные электроны или незаполненные орбитали. При введении таких катионов в любую среду (прозрачные кристаллы, стекла, растворы) возникают типичные спектры поглощения, характерные для ионного состояния данного компонента. Цвет, который придают ионы стеклу, зависит от их валентного состояния (табл. 34).

Таблица 34

Электронное строение ионов и цвет стекла

Ион	Электронное строение внешних орбиталей	Вероятные координационные числа по кислороду	Цвет, сообщаемый стеклу
Ti ³⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ¹	6	Коричневый
Ti ⁴⁺	3s ² 3p ⁶	4; 6	Не окрашивает
V ³⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ²	6	Зеленый
V ⁴⁺	3s ² 3p ⁶ 3d	6	Синий
V ⁵⁺	3s ² 3p ⁶	4	Не окрашивает
Cr ³⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ³	6	Зеленый
Cr ⁶⁺	3s ² 3p ⁶	4	Желтый
Mn ²⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁵	4; 6	Слабо-розовый
Mn ³⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁴	4; 6	Красно-фиолетовый
Fe ²⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁵	6	Голубой
Fe ³⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁶	4; 6	Желтый, коричневый
Co ²⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁷	4	Синий
		6	Розовый
Ni ²⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁸	4	Фиолетовый
		6	Желтый
Cu ⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	6	Не окрашивает
Cu ²⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁹	4	Зеленый
		6	Синий
Ce ³⁺	4d ¹⁰ 4f ¹ 5s ² 5p ⁶	6; 8	Не окрашивает
Ce ⁴⁺	4d ¹⁰ 4f ⁰ 5s ² 5p ⁶	6; 8	Желтый
Pr ³⁺	4d ¹⁰ 4f ³ 5s ² 5p ⁶	6; 8	Желтовато-зеленый
Nd ³⁺	4d ¹⁰ 4f ³ 5s ² 5p ⁶	6; 8	Красно-фиолетовый
U ⁴⁺	5d ¹⁰ 5f ²	6; 8	Желто-оранжевый
U ⁶⁺	В группах 5d ¹⁰ UO ₂ ²⁺	6	Слабо-желтый

Группу молекулярных красителей составляют сульфиды, селениды и смешанные кристаллы сульфоселенидов тяжелых металлов – кадмия, сурьмы, висмута, свинца, железа, серебра, меди и др. В стекле они присутствуют в виде равномерно распределенных микрокристаллических образований, размер которых не превышает 50 нм. Поглощение света обусловлено возбуждением электронов соответствующего полупроводникового соединения и «перевосом» их из валентной зоны в зону проводимости.

Группу коллоидных красителей составляют катионы тяжелых металлов (Cu, Ag, Au, Pt, Bi), которые могут легко восстанавливаться из различных соединений в стекле до атомарного состояния и образовывать стабильные коллоидные частицы. Природа окрашивания стекол такими кристаллами состоит в рассеянии света на коллоидных частицах металла. Стекла, окрашенные медью, имеют различные оттенки красного цвета (например, медный рубин). Коллоидное золото окрашивает стекло в красно-фиолетовый, пурпурный цвет (золотой рубин). Серебро – в желтый цвет (серебряный рубин). В общем случае известно, что коллоидные системы, в зависимости от размера частиц и разности показателей преломления со средой, могут обеспечить достижение любого спектрального цвета. На основе соединений серебра именно этот эффект удалось достичь в так называемых фотохромных стеклах.

Коллоидные частицы платины и висмута не дают такого разнообразия цветовых оттенков: частицы висмута интенсивно окрашивают стекло в темно-коричневый или черный цвет, частицы платины – в нейтральный серый цвет.

В современном строительстве для оконных, дверных и других световых проемов применяются специальные стекла с солнцезащитными свойствами. Для этих стекол важно определение спектральных характеристик, светового потока, прошедшего через освещение, оценка цветового тона. На основе этих характеристик осуществляется выбор определенного вида стекла, а также предопределение теплотехнических и светотехнических свойств светопрозрачных ограждений, их влияние на условия работы, дизайн зданий и сооружений.

На рис. 2 приведена диаграмма цветности, построенная в международной системе x, y, z .

По оси ординат графика отложены координаты цветности Y , по оси абсцисс – координаты цветности X . В координатах X, Y

нанесена кривая цветности однородных излучений с длинами волн от 400 до 700 нм. Вдоль кривой указаны длины волн в нанометрах, соответствующие монохромным излучениям.

Прямая линия, соединяющая концы кривой цветности однородных излучений (400 и 700 нм), характеризует цветности пурпурных цветов (малиновый, вишневый, сиреневый и др.), отсутствующих в спектре, но существующих в природе, как результат смешения спектральных цветов красного с сине-фиолетовым. В середине графика расположен белый цвет.

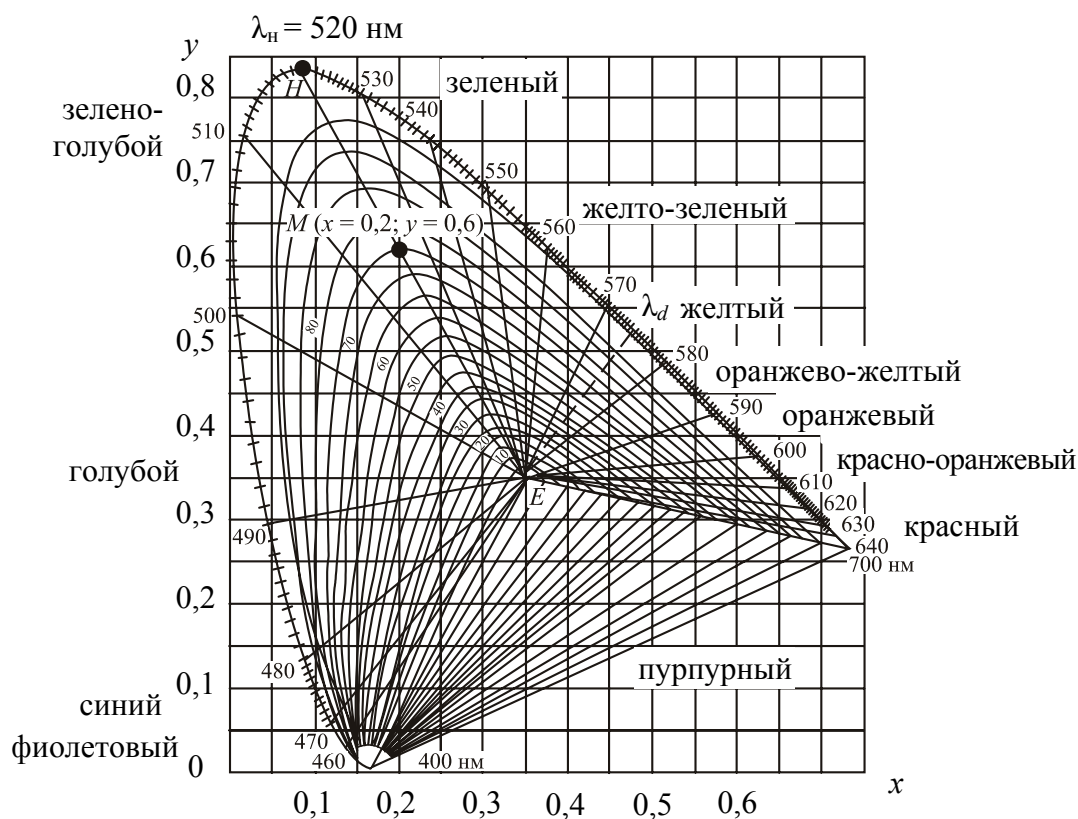


Рис. 2. Диаграмма цветности

Таким образом, цветовой треугольник (иначе именуемый «диаграмма» цветности, или «локус» цветности) ограничивается кривой спектральных цветов и прямой пурпурных цветов, соединяющей красный с фиолетовым.

Цветовой тон λ и его насыщенность P можно определить аналитическим методом в соответствии со стандартной международной колориметрической системой МКО.

Цветовой тон и насыщенность (длина волны и чистота) определяют цветность любого излучения (т. е. координаты цветности x, y), устанавливаемую по диаграммам цветности. Для определения цветового тона излучения на график наносится точка, соответствующая координатам цветности исследуемого излучения. Соединяя точку белого цвета с заданной точкой и продолжая линию до пересечения с граничной кривой цветности спектральных излучений, получаем цветовой тон излучения. Чистота цвета P определяется по concentрическим кривым равных значений чистоты цвета, нанесенным на цветовой график, в зависимости от положения точки, характеризующей цветность исследуемого излучения.

При проведении прямой через точку белого, например E , и точку заданной цветности M ($x = 0,2$; $y = 0,6$) до пересечения с граничной кривой монохроматических излучений, получим точку H .

В соответствии с правилом аддитивного смешения цветов эта точка определяет цветность излучения некоторого монохроматического (зеленого) излучения с длиной волны $\lambda_n = 520$ нм, смесь которого с белым излучением E одинакова по цветности с заданным излучением, указанным точкой M с вышеобозначенными координатами цветности ($x = 0,2$; $y = 0,6$).

Из приведенного примера можно видеть, что доминирующая длина волны любого излучения – длина волны монохроматического излучения, сложение которого в определенных пропорциях со стандартным ахроматическим излучением дает цветное равенство с рассматриваемым излучением 1 нм, – находится точкой пересечения локуса с прямой, проходящей через точку белого и точку заданной цветности.

На диаграмме цветности нанесены линии равной чистоты, являющиеся замкнутыми, с уменьшающимися значениями по мере приближения к точке белого.

Из определения понятия чистоты цвета следует, что кривой $P = 100\%$ является locus спектральных цветов и замыкающая его прямая пурпурных цветов.

В результате по табл. 35 для полученной длины волны определяется цветовой тон, а по concentрическим кривым – чистота P (%), т. е. оценивается насыщенность цвета излучения.

Таблица 35

Участки спектральных и пурпурных цветов

Цвет	Границы участков спектра и пурпурных цветов, л нм*
Красный	760–620
Красно-оранжевый	620–600
Оранжевый	600–590
Оранжево-желтый	590–580
Желтый	580–570
Желто-зеленый	570–550
Зеленый	550–520
Зелено-голубой	520–500
Голубой	500–485
Синий	485–470
Сине-фиолетовый	470–440
Фиолетовый	440–380
Фиолетово-пурпурный	380–520'
Пурпурный	520'–560'
Пурпурно-красный	560'–760

* В таблице приведены условные границы участков спектральных и пурпурных цветов, отсутствующих в спектре дневного света и получаемых смещением сине-фиолетовых и красных цветов, величина которых указывается со знаком штрих.

3.3.5. Расчет цветности излучения, прошедшего через заданное цветное стекло. Алгоритм выполнения данного расчета следующий:

1. Фиксируются данные спектрального пропускания цветного стекла $\tau(\lambda)$.

2. Рассчитываются координаты цвета $x'_\lambda, y'_\lambda, z'_\lambda$ хроматического излучения (Φ_λ), прошедшего через цветное стекло:

$$x'_\lambda = \bar{x}(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot \tau_\lambda;$$

$$y'_\lambda = \bar{y}(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot \tau_\lambda;$$

$$z'_\lambda = \bar{z}(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot \tau_\lambda.$$

3. Вычисляются координаты цвета x', y', z' излучения, прошедшего через цветное стекло:

$$x' = \sum \Phi(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot \tau_\lambda;$$

$$y' = \sum \Phi(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \tau_\lambda;$$

$$z' = \sum \Phi(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot \tau_{\lambda}.$$

4. Рассчитываются координаты цветности x , y излучения после прохождения его через цветное стекло:

$$x = \frac{x'}{x' + y' + z'};$$

$$y = \frac{y'}{x' + y' + z'};$$

$$z = \frac{z'}{x' + y' + z'}.$$

3.4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Используемые в различных отраслях народного хозяйства стекла должны обладать требуемыми механическими свойствами, основными из которых являются прочность, упругость, твердость, плотность.

Современные архитектурно-строительные изделия из стекла должны быть не только прочными, упругими, но и характеризоваться малым весом.

Плотность стекла используют при расчете стекловаренных печей для определения веса капли стекломассы, а также при расчете различных машин и механизмов, используемых для обработки и транспортирования стекла. Пределы прочности при растяжении и сжатии необходимы при расчете режимов отжига и закалки стекол; предел прочности при изгибе – при использовании стекла в строительстве; модуль упругости стекла – при расчете, например термической устойчивости.

3.4.1. Плотность. Плотность характеризует количественное содержание массы вещества в единице объема и выражается в системе СИ в килограммах на метр кубический (кг/м^3):

$$d = \frac{M}{V}.$$

Плотность промышленных стекол изменяется от 2200 (кварцевое стекло) до 7500 кг/м^3 (высокосвинцовые стекла с тяжелыми

металлами). Например, плотность листового оконного стекла составляет 2470–2500 кг/м³.

Величина плотности щелочных силикатных стекол или стекол трехкомпонентных систем, включающих оксиды щелочноземельных металлов, растет по мере повышения концентрации модификаторов и по мере увеличения атомной массы элементов. Увеличение плотности при введении модификаторов вызвано заполнением полостей в пространственной структурной сетке стекла.

Из общей закономерности несколько выпадают калиево-силикатные стекла, для которых плотность оказывается аномально низкой в сравнении с литий- и натрийсиликатными стеклами. Дело в том, что увеличение объема, занимаемого ионами калия, превышает эффект увеличения массы.

Значения плотности закаленных и отожженных стекол различаются между собой. В закаленном стекле зафиксирована структура высокотемпературного расплава, которая является более объемной. После отжига объем уменьшается и плотность растет. Плотность стекол в значительной степени зависит и от температуры:

$$\rho_t = \frac{\rho_0}{1 + 3 \cdot \alpha \cdot \Delta t},$$

где ρ_0 – плотность стекла при 0 или 20°C; α – термический коэффициент линейного расширения стекла, K⁻¹; Δt – температурный интервал нагрева, °C.

Расчеты плотности по химическому составу осуществляются для однородных хорошо отожженных стекол. Поскольку аддитивны не плотности отдельных оксидов, а их удельные объемы, расчету подлежат удельные молярные объемы стекол, значения которых затем легко перевести в соответствующие значения плотности. Согласно А. А. Аппену плотность стекла d , его молярный объем и парциальные молярные объемы компонентов $\bar{V}_i$ связаны между собой соотношением

$$d = \frac{\sum M_i \cdot \gamma_i}{V_{\text{ст}}} = \frac{\sum M_i \cdot \gamma_i}{\sum \bar{V}_i \cdot \gamma_i},$$

где M_i – молярная масса оксида, кг/м³; γ_i – содержание оксида в молярных долях (при сумме молярных долей, равной 1); $\bar{V}_i$ – парциальный молярный объем оксида (приложение Г).

3.4.2. Прочность. Стекло в области низких температур и высокой вязкости ведет себя как твердое, упругое и хрупкое тело. Считают, что в области низких температур стекло относится, наряду с алмазом и кварцем, к хрупким материалам, для которых практически полностью отсутствует пластическая деформация в зоне разрушения.

Прочность характеризует способность материала сопротивляться разрушению при воздействии внешних нагрузок.

Различают прочность на сжатие, растяжение, кручение, изгиб, удар и т. д. Предел прочности стекла при сжатии определяется разрушающей силой сжатия, действующей на поперечное сечение образца в направлении оси последнего, равномерно по всему сечению:

$$R_c = \frac{F}{S}.$$

Предел прочности обычных отоженных стекол при сжатии составляет 500–2000 МПа (оконного стекла 900–1000 МПа); предел прочности при сжатии чугуна – 600–1200 МПа, стали – 2000 МПа. В порядке убывающего влияния на предел прочности стекла при сжатии оксиды располагаются в следующем порядке: Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZnO , B_2O_3 , Fe_2O_3 , BaO , CaO , PbO , Na_2O , K_2O , Li_2O .

Предел прочности стекла при растяжении определяется отношением нагрузки, разрывающей образец, к площади его поперечного сечения.

При поперечном изгибе в стекле со стороны действия усилия возникают напряжения сжатия, а с противоположной – напряжения растяжения.

Рассматривая важные прочностные характеристики стекла (предельные значения напряжений на изгиб, сжатие и растяжение), нужно учитывать, что оптическое стекло «работает» на сжатие во много раз лучше, чем на растяжение.

Различают теоретическую и реальную прочности, которые связаны между собой уравнением Орована $\sigma_{\text{теор}} \approx (0,1-0,2) \cdot E$.

Теоретическая прочность стекла, т. е. прочность связей в его структурной решетке, является высокой и составляет примерно 10 000 МПа. Однако фактическая прочность стекла при растяжении гораздо ниже. Предел прочности стекла при растяжении колеблется от 35 до 100 МПа, т. е. он в 15–20 раз меньше, чем при

сжатии. В то же время он в 10 раз меньше, чем предел прочности при растяжении стали.

Небольшой предел прочности стекла при растяжении объясняется тем, что на поверхности стекла всегда имеются повреждение, микротрещины, царапины, инородные включения, которые резко снижают прочность, так как на этих дефектах создаются добавочные напряжения растяжения. Поэтому стекла с оплавленной (огнеполированной) поверхностью прочнее механически отполированных: на них после полировки остаются микроскопические трещины.

Прочность стекла на сжатие, растяжение и изгиб снижается с увеличением размеров образцов, а также длительности приложения нагрузки. Последнее явление называют «усталостью» стекла. Прочность снижается и в условиях повышенной влажности воздуха.

Для расчетов пределов прочности стекла при сжатии и растяжении используют аддитивную формулу Гельхоффа и Томаса:

$$R_{\text{сж}} = P_1 \cdot R_1 + P_2 \cdot R_2 + P_3 \cdot R_3 + \dots + P_n \cdot R_n;$$

$$R_{\text{рас}} = P_1 \cdot M_1 + P_2 \cdot M_2 + P_3 \cdot M_3 + \dots + P_n \cdot M_n,$$

где $R_{\text{сж}}$ – показатель прочности при сжатии; $R_{\text{рас}}$ – показатель прочности при растяжении; $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ – содержание оксидов в стекле, мас. %; R_1, R_2, R_3, R_n – коэффициенты, характеризующие влияние оксидов на предел прочности при сжатии (табл. 36); $M_1, M_2, M_3, \dots, M_n$ – коэффициенты, характеризующие влияние оксидов на предел прочности при растяжении (табл. 36).

Таблица 36

**Коэффициенты прочности и Пуассона для оксидов,
входящих в состав стекла**

Наименование оксида	Наименование показателя		
	R	M	μ
Na ₂ O	6,0	0,20	0,004310
K ₂ O	0,5	0,10	0,003969
CaO	2,0	2,00	0,004163
MgO	0,1	0,10	0,002500
BaO	6,2	0,50	0,003650
PbO	4,8	0,25	0,027600
ZnO	6,0	1,50	0,034600
B ₂ O ₃	9,0	0,65	0,002840

Окончание табл. 36

Наименование оксида	Наименование показателя		
	R	M	μ
Al_2O_3	1,0	0,05	0,001758
As_2O_3	—	0,30	—
Mn_2O_3	—	—	0,002500
SiO_2	12,3	0,90	0,001533
P_2O_5	7,6	0,75	0,002447

Прочность стекла зависит от степени отжига. С увеличением остаточных напряжений в стекле в 1,5–2,0 раза сопротивление изгибу уменьшается на 9–12%.

К способам существенного повышения прочности изделий относятся воздушная и жидкостная закалка, травление, ионообменное упрочнение в расплавах солей, нанесение на поверхность оксидно-металлических покрытий.

3.4.3. Упругость. Под упругостью понимают способность тела, изменившего форму под воздействием сил растяжения или сжатия, восстанавливать первоначальные размеры и форму после снятия нагрузки.

Качественное стекло должно обладать как можно более высокими упругими характеристиками. Количественные показатели упругости характеризуются модулем упругости E , модулем сдвига G и коэффициентом Пуассона μ , которые связаны между собой соотношением

$$\frac{E}{G} = 2 \cdot (1 + \mu),$$

где μ – коэффициент Пуассона, представляет собой абсолютную величину отношения поперечного относительного укорочения (удлинения) к относительному продольному удлинению (укорочению) при простом растяжении (сжатии) прямого стержня в пределах применимости закона Гука.

Рассчитывают коэффициент Пуассона по обычной аддитивной формуле

$$\mu = P_1 \cdot \mu_1 + P_2 \cdot \mu_2 + P_3 \cdot \mu_3 + \dots + P_n \cdot \mu_n,$$

где μ – рассчитываемый показатель; $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ – содержание оксидов, входящих в состав стекла, мас. %; $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$,

μ_n – коэффициенты, характеризующие влияние оксидов на рассчитываемый показатель (табл. 36).

Величина коэффициента Пуассона и других упругих свойств используется при расчете режимов отжига и других видов тепловой обработки, а также напряжений в спаях стекла со стеклом и стекла с металлом.

Упругая деформация характерна для стекла в области температур ниже температуры стеклования T_g . В этом случае применим закон Гука, согласно которому относительная деформация пропорциональна действующему напряжению:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon,$$

где $\sigma = F/S$ – растягивающее напряжение, МПа; $\varepsilon = \Delta l/l$ – относительное удлинение; E – модуль упругости при растяжении (модуль Юнга), МПа.

Модуль упругости равен величине напряжения, вызывающего относительную деформацию ε , равную 1.

Для силикатных стекол пределы изменения модуля упругости составляют 48 000–87 000 МПа. Величина модуля упругости характеризует прочность химических связей в материале. Поэтому по значениям модуля упругости можно ориентировочно оценить такие величины, как предел прочности, твердость, термостойкость, ТКЛР.

Нагрузка, приложенная к твердому телу, может вызвать его упругую или пластическую деформацию. Упругая деформация исчезает после снятия нагрузки, пластическая в той или иной степени остается. Стекла в твердом состоянии являются непластичными, их упругие свойства характеризуются модулем упругости (модулем Юнга) E , измеряемым в паскалях (Па) или мегапаскалях (МПа). Модуль Юнга представляет собой отношение механического напряжения к соответствующей линейной деформации в пределах упругого участка растяжения.

Зависимость модуля упругости от состава стекла сложная. В связи с этим расчет модуля упругости E и модуля сдвига G можно выполнять несколькими методами.

1. По аддитивной формуле Е. И. Козловской:

$$E = P_1 \cdot E_1 + P_2 \cdot E_2 + P_3 \cdot E_3 + \dots + P_n \cdot E_n;$$
$$G = P_1 \cdot G_1 + P_2 \cdot G_2 + P_3 \cdot G_3 + \dots + P_n \cdot G_n,$$

где E , G – рассчитываемые показатели модуля упругости и модуля сдвига, МПа; $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ – содержание оксидов, входящих в состав стекла, мас. %; $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n, G_1, G_2, G_3, \dots, G_n$ – коэффициенты, характеризующие влияние оксида на рассчитываемый показатель (табл. 37).

Таблица 37

**Коэффициенты для расчета
упругих свойств стекол
по методу Е. И. Козловской**

Оксид	Расчетный коэффициент при определении модуля		Оксид	Расчетный коэффициент при определении модуля	
	упругости	сдвига		упругости	сдвига
SiO ₂	650	270	ZnO	600	290
TiO ₂	1710	695	CdO	570	275
B ₂ O ₃	1550	585	PbO	429	144
Al ₂ O ₃	1140	495	MnO	612	260
Fe ₂ O ₃	521	190	NiO	1288	500
BeO	1003	425	CoO	852	364
MgO	921	380	Li ₂ O	680	258
CaO	1116	495	Na ₂ O	595	173
SrO	964	450	K ₂ O	410	108
BaO	624	175			

Значения коэффициентов для расчета модулей упругости и сдвига, приведенные в табл. 37, действительны только в том случае, если в стеклах, содержащих только B₂O₃, отношение $(Me_2O + MeO) / B_2O_3 \geq 1$; а в стеклах, включающих одновременно B₂O₃ и Al₂O₃, отношение $(Me_2O + MeO) / (B_2O_3 + Al_2O_3) \geq 1$.

2. Расчет модуля упругости по аддитивной формуле Винкельмана и Шотта:

$$E = P_1 \cdot E_1 + P_2 \cdot E_2 + P_3 \cdot E_3 + \dots + P_n \cdot E_n,$$

где E – рассчитываемый показатель, МПа; $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ – содержание оксидов в стекле, мас. %; $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ – коэффициенты, характеризующие влияние оксида на рассчитываемый показатель (табл. 38).

Таблица 38

**Коэффициенты для расчета упругих свойств стекол
по методу Винкельмана и Шотта**

Оксид	Величина коэффициента для следующих типов стекол		
	силикатных	боросиликатных	
		бессвинцовых	свинцовых
P ₂ O ₅	–	–	700
SiO ₂	700	700	700
B ₂ O ₃	–	600	250
Al ₂ O ₃	1800	1500	1300
As ₂ O ₃	400	400	400
Fe ₂ O ₃	–	–	–
MgO	–	400	300
CaO	700	700	–
BaO	–	700	300
ZnO	520	1000	–
PbO	460	–	550
Na ₂ O	610	1000	700
K ₂ O	400	700	300

3. Расчет модуля упругости по формуле А. А. Аппена:

$$E = \sum \bar{E}_i \cdot n_i,$$

где n_i – мольная доля оксида в составе стекла; $\bar{E}_i$ – парциальные величины для соответствующих оксидов (табл. 39).

Таблица 39

**Коэффициенты для расчета упругих свойств
стекол по методу А. А. Аппена**

Оксид	$\bar{E}_i \cdot 10^{-4}$, МПа	Оксид	$\bar{E}_i \cdot 10^{-4}$, МПа
SiO ₂	6,50–7,15	BaO	6,25
TiO ₂	17,10	ZnO	6,00
B ₂ O ₃	1,00–18,00	CdO	5,70
Al ₂ O ₃	11,40	PbO	4,30
ZrO ₂	18,10	MnO	6,10
BeO	10,90	FeO	5,20
MgO	9,20	Li ₂ O	8,00 (10,50)
CaO	11,15	Na ₂ O	5,95 (4,70)
SrO	9,65	K ₂ O	4,10 (–1,00)

Парциальные величины для SiO_2 при его содержании более 67 мол. % определяются выражением

$$\bar{E}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^{-10} = 6,5 + 0,02 \cdot (N_{\text{SiO}_2} - 67),$$

где N_{SiO_2} – содержание SiO_2 , мол. %.

Парциальные величины $\bar{E}_{\text{B}_2\text{O}_3}$ зависят от соотношения

$$\psi = \frac{N_{\text{Me}_2\text{O}} + N_{\text{MeO}} - N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{N_{\text{B}_2\text{O}_3}},$$

где N – содержание соответствующих оксидов, мол. %.

При $\psi > 2$ принимают $\bar{E}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-10} = 18$ Па; при $2 > \psi > 1$ – $\bar{E}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-10} = 18 - 3 \cdot (2 - \psi)$; при $1 > \psi > 0$ – $\bar{E}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-10} = 1 + 14 \cdot \psi$.

3.4.4. Хрупкость. Хрупкость стекла характеризует его способность разрушаться под действием возникающих напряжений без заметной пластической деформации и определяется способностью противостоять удару. Большая хрупкость стекол ограничивает их применение. По характеру разрушения стекла являются идеально хрупкими телами. Отличительными чертами хрупкого разрушения являются сравнительно небольшие значения относительной деформации ($\epsilon < 0,1$), при которых происходит разрушение, и высокая скорость процесса разрушения.

Мерой хрупкости материала служит сопротивление ударной нагрузке, когда длительность действия нагрузки мала. Количественно хрупкость в таком случае равна работе разрушения A , кН · м (кДж), отнесенной к площади поперечного сечения образца S , м²:

$$a = \frac{A}{S}.$$

Величину a называют ударной вязкостью. Значения a для силикатных стекол лежат в узкой области – от 1,5 до 2,0 кН/м. Ударная работа разрушения пластических материалов, например металлов, почти в 100 раз выше, чем силикатных стекол.

Хрупкость стекол зависит от ряда факторов:

- химического состава стекла: увеличение в составе стекол содержания B_2O_3 , SiO_2 , MgO повышает прочность при ударе;
- формы и размеров изделий: с увеличением толщины возрастает и сопротивление удару, и сопротивление сжатию;

– способов упрочнения стекла, состояния поверхности: закалка стекла повышает прочность на удар в 5–6 раз, травление в плавиковой кислоте в 3–4 раза.

Чем менее однородно стекло, тем больше его хрупкость. Любые нарушения технологического процесса производства, ведущие к ухудшению однородности стекла, часто вызывают самопроизвольные разрушения изделий в процессе выработки и обработки.

3.4.5. Твердость. Твердость – одна из основных характеристик стекла, которая имеет большое значение при его механической обработке. Кроме того, твердость стекла определяет его устойчивость к абразивному повреждению при эксплуатации.

Твердость стекла определяется прочностью связей поверхностного слоя стекла. Наиболее мягкими являются свинцовые стекла, наиболее твердыми – кварцевое, а также некоторые боросиликатные с содержанием B_2O_3 до 10–12%. Твердость силикатных стекол снижается при введении в их состав крупных катионов Na^+ , K^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} ; повышается при введении катионов B^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} . Образование однородной тонкодисперсной структуры при кристаллизации стекла обеспечивает повышение показателей твердости. Твердость ситаллов определяется их фазовым составом и соотношением стекловидной и кристаллической фаз.

Показатели микротвердости некоторых типов стекол и ситаллов представлены в табл. 40.

Таблица 40

Значения микротвердости стекол и ситаллов

Материал	Микротвердость H , МПа	Материал	Микротвердость H , МПа
Стекло: кварцевое	9 000–10 000	оптическое Ф-2 (20% PbO)	4 500
викор	6 500	СТФ (80% PbO)	2 900
листовое	5 400–5 800	Петроситалл	11 000
оптическое К-8	5 600	Шлакоситалл	8 100–8400
оптическое БК-10	5 200	Технические ситаллы	7 000–8 000

Твердость стекол определяет технологические параметры механической обработки: скорость и режимы шлифования, полирования, сверления, резания. Также устанавливает сопротивление

царапанию и абразивоустойчивость во время эксплуатации стеклоизделий.

Количественно твердость определяется экспериментальными методами, при этом для нахождения микротвердости стекол используют метод Виккерса.

3.5. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Эта группа свойств имеет особое значение в проектировании составов электротехнических и электровакуумных стекол, применяемых для изготовления деталей изоляторов, приемноусилительных и генераторных ламп и других электровакуумных приборов. Электрофизические свойства материалов зависят в основном от их электронного строения. Стекла и ситаллы принадлежат к классу диэлектриков, у которых между заполненной электронами валентной зоной и свободной зоной проводимости имеется широкая запрещенная зона (более 3 эВ). Такое электронное строение обеспечивает низкую электропроводность и высокую электрическую прочность.

Частичная диссоциация силикатных материалов в электрическом поле может приводить к появлению свободных катионов. Наложение внешнего электрического поля вызывает их перемещение, в результате чего происходит перенос заряда в материале. Электропроводность возрастает с повышением температуры и увеличением числа носителей заряда в материале. Данный тип проводимости называется катионной проводимостью (проводимостью II рода).

Присутствие в составе стекол ионов переменной валентности может привести к возникновению электронной проводимости, которая осуществляется в цепочках атомов типа $\text{Me}^{2+}-\text{O}-\text{Me}^{3+}$, $\text{Me}^{2+}-\text{O}-\text{Si}^{4+}-\text{O}-\text{Me}^{3+}$ и т. д., где Me – ионы переходных металлов: $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$, $\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$, $\text{V}^{3+} / \text{V}^{4+} / \text{V}^{5+}$ и др. Существенную роль электронная проводимость играет только в полупроводниковых и халькогенидных стеклах.

Группу электрических свойств составляют электропроводность, электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрическая прочность.

3.5.1. Определение удельного сопротивления. В зависимости от величины удельного сопротивления при низких температурах материалы подразделяются на диэлектрики (ρ_v составляет от 10^{19} до 10^8 Ом · м), полупроводники (10^8 – 10^{-6} Ом · м) и проводники (10^{-6} – 10^{-10} Ом · м).

Удельная объемная электропроводность и удельное объемное сопротивление связаны между собой соотношением $\chi = 1 / \rho$. Удельное сопротивление определяют из следующего выражения:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l},$$

где R – сопротивление образца, Ом; S – площадь поперечного сечения образца стекла, м²; l – длина слоя, м.

Единицей размерности удельной электропроводности является ом на метр (Ом · м), но она может быть представлена и в другом виде (Сим · м⁻¹, где Сим (сименс) характеризует электрическую проводимость материала сопротивлением 1 Ом).

Величина удельной электропроводности пропорциональна концентрации носителей тока, их подвижности и заряду. Электропроводность силикатных стекол зависит в первую очередь от концентрации щелочных компонентов. При одновременном присутствии в стекле катионов щелочных металлов двух-трех типов («полищелочной эффект») электропроводность стекол резко снижается. Минимальная электропроводность соответствует равному соотношению мольных долей оксидов щелочных металлов. Введение в состав натрийсиликатных стекол оксидов CaO, BaO, PbO, MgO, B₂O₃ снижает подвижность ионов натрия и соответственно электропроводность стекла. В бесщелочных стеклах электропроводность повышается с увеличением содержания катионов щелочноземельных металлов.

Значения удельного сопротивления и других электрофизических свойств некоторых стекол и ситаллов приведены в табл. 41.

Повышение температуры образца стекла способствует резкому увеличению его электропроводности. Зависимость электропроводности от температуры в широком температурном интервале может быть описана уравнением

$$\chi = A \cdot e^{-\frac{E_\chi}{R \cdot T}},$$

где A – константа; E_χ – энергия активации электропроводности, Дж/моль; T – температура образца, К; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль · К)).

Таблица 41

Электрофизические свойства материалов

Материал	Удельное сопротивление ρ_v (20°C), Ом · м	Диэлектрическая проницаемость ϵ ($f = 10^6$ Гц)	$\text{tg}\delta \cdot 10^4$ ($f = 10^6$ Гц)
Кварцевое стекло	10^{18}	3,8	1
Листовое стекло	10^{11} – 10^{12}	6,9	1000
Электровакуумное стекло	10^{10} – 10^{13}	4–7	15–50
Ситаллы технические	10^{12} – 10^{13}	5,1–8,3	10–60

Энергия активации электропроводности характеризует потенциальный барьер, который необходимо преодолеть катионам при перемещении их в направлении электрического поля. Энергия активации электропроводности не зависит от температуры в области значений от комнатной до температуры стеклования, и ее среднее значение для обычных силикатных стекол составляет примерно 80–90 кДж/моль. Зависимость электропроводности от температуры в указанном интервале температур имеет четко выраженный экспоненциальный характер, что подтверждается соответствием экспериментальных данных линейной зависимости типа

$$\ln \chi = A - \frac{E_\chi}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

Энергия активации электропроводности в области температур выше T_g зависит от температуры и уменьшается обратно пропорционально последней. В расплавах зависимость электропроводности от температуры описывается экспонентой, но значения константы A и величины E_χ отличаются от таковых для твердого состояния.

Если определена энергия активации электропроводности одной частицы – носителя заряда, тогда

$$\ln \chi = A - \frac{E_\chi}{N_A \cdot e} \cdot \frac{1}{T},$$

где N_A – число Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ мол⁻¹); E_χ – энергия активации, эВ; e – элементарный электрический заряд ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ эВ).

Расчет удельного объемного сопротивления сложных стекол в зависимости от их состава можно проводить по методу О. В. Мазурина. Границы применимости метода:

1) суммарное содержание ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) должно находиться в пределах 12–30 мол. %;

2) сумма оксидов типа RO (где $R = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) должна составлять 0–20 мол. %, если содержатся только CaO и BaO, то допустимо их присутствие в составе стекла до 28 мол. %;

3) пределы содержания оксидов Al_2O_3 и B_2O_3 должны составлять 0–10 мол. %;

4) примеси других оксидов, кроме Li_2O , содержащихся в количестве до 0,5 мол. %, могут не учитываться, все остальное содержание в стекле должно приходиться на SiO_2 .

Формулы расчета удельного сопротивления даны для температуры 300°C. Расчет $\lg r_{300}$ осуществляют по следующей формуле:

$$\begin{aligned} \lg r_{300} = & (75 - a) \cdot 0,08 + (38 - a) \cdot 0,05 \cdot \frac{a_k}{a} + 0,25 - \left(\frac{a_k}{a} - 0,5 \right)^2 \cdot 6,4 + \\ & + 0,018 \cdot b_{MZ} + (30 - a)^2 \cdot \frac{b_c + b_{BP}}{7300} + 0,05 \cdot b_c + 0,08 \cdot b_{BP} - 0,05 \cdot c - \\ & - (30 - a)^2 \cdot \frac{d}{6000} + 0,04 \cdot d + 0,015 \cdot b, \end{aligned}$$

где a – суммарное содержание щелочных оксидов ($\Sigma \text{R}_2\text{O}$), мол. %; a_k – содержание K_2O , мол. %; b – сумма всех оксидов типа RO, мол. %; b_{MZ} – содержание $\text{MgO} + \text{ZnO}$, мол. %; b_c – содержание CaO, мол. %; b_{BP} – содержание BaO + PbO, мол. %; c – содержание Al_2O_3 , мол. %; d – содержание B_2O_3 , мол. %; $0,015 \cdot b$ – последний член формулы добавляется при содержании в стекле не менее двух разных оксидов двухвалентных металлов в количестве более 1%.

Если требуется получить значения сопротивлений при других температурах, то рассчитывают сначала величину $\lg A$, характеризующую функцию $\lg r = f(1/T)$. После этого может быть вычислено значение $\lg r$ при любой температуре, а также величина T_{K-100} , характеризующая температуру, при которой электропроводность стекла составляет 10^{-8} Ом⁻¹ · см⁻¹.

Расчет величины A выполняют следующим образом:

$$\lg A = (30 + a) \cdot 0,03 + \left[0,25 - \left(\frac{a_k}{a} - 0,5 \right)^2 \right] \cdot 0,22 \cdot a + 0,03 \cdot b_{BP} - 0,01 \cdot c;$$

$$\lg \rho_t = \frac{(\lg \rho_{300} + \lg A) \cdot 573}{t + 273} - \lg A.$$

Пригодность стекла для работы при повышенных температурах оценивается по температуре T_{K-100} , при которой стекло имеет удельную электропроводность $100 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (удельное сопротивление $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{м}$).

Температура T_{K-100} рассчитывается по формуле

$$T_{K-100} = \frac{(\lg \rho_{300} + \lg A) \cdot 573}{8 + \lg A} - 273.$$

Температуру T_{K-100} можно также определить графически по следующему алгоритму. Находят сопротивление образца согласно закону Ома $I = U / R$, предварительно измерив напряжение U на образце и силу проходящего через образец тока I . Затем вычисляют удельное объемное сопротивление образца по формуле и удельную объемную электропроводность. После этого на основании полученных данных строят график зависимости удельного объемного электросопротивления от $1 / T$. По оси абсцисс откладывают значения $1 / T$, К^{-1} , а по оси ординат – $\lg \rho_v$. По полученным данным определяют энергию активации электропроводности E_χ (эВ). На графике выбирают температурный интервал прямолинейного участка и находят E_χ как тангенс угла наклона данного участка. С учетом масштаба выполняют расчет

$$E_\chi = 4,19 \cdot 10^{-4} \cdot (\lg \rho_1 - \lg \rho_2) / \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

3.5.2. Определение диэлектрической проницаемости. Под действием электрического поля атомы и молекулы деформируются, так как на положительно и отрицательно заряженные частицы действуют противоположно направленные силы. Поляризация – процесс смещения центров положительных и отрицательных зарядов атомов и группировок атомов в электрическом поле. Микроскопической характеристикой поляризации является поляризуемость α ,

макроскопической – диэлектрическая проницаемость. Суммарная поляризуемость микрочастиц диэлектрика равна сумме электронной α_e , ионной α_i и ориентационной α_d составляющих.

Связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью устанавливает уравнение Клаузиуса – Мосотти:

$$\frac{1}{3} \cdot N_A \cdot \alpha = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

где N_A – число Авогадро; M – молярная масса вещества, г/моль; d – плотность, г/см³.

Диэлектрическая проницаемость стекол изменяется от 3,8 (кварцевое стекло) до 16,2 (стекла с высоким содержанием оксидов тяжелых металлов). При необходимости использования стекла в качестве диэлектрика должны обеспечиваться низкие значения ε .

Потери энергии переменного электрического поля, связанные с поляризацией диэлектрика, превращаемые в диэлектрике в теплоту и рассеиваемые, называются диэлектрическими. Вследствие чего происходит разогрев диэлектрика в сильных высокочастотных электрических полях, что приводит к увеличению электропроводности и диэлектрической проницаемости, а затем к пробоем диэлектрика.

Доля энергии электрического поля, поглощенной и рассеянной в виде тепла за единицу времени в единице объема диэлектрика, т. е. потерянная мощность W , Вт, определяется по формуле

$$W = E^2 \cdot \omega \cdot \varepsilon \cdot \operatorname{tg} \delta,$$

где E – напряженность электрического поля, В/м; ω – круговая частота поля; ε – диэлектрическая проницаемость; δ – угол диэлектрических потерь.

Обычно диэлектрические потери характеризуют тангенсом угла диэлектрических потерь. Чем больше значение $\operatorname{tg} \delta$, тем сильнее нагревается диэлектрик в электрическом поле.

Различают следующие виды диэлектрических потерь в стекле:

- потери проводимости (область частот до 10^5 Гц) обусловлены сквозным движением ионов, следовательно, определяются электропроводностью диэлектрика;

- релаксационные потери (область частот до 10^5 Гц) характеризуют явления поляризации в диэлектрике;

- деформационные потери (область частот 10^8 – 10^{14} Гц) вызваны ограниченным сдвигом слабо связанных ионов из положений равновесия без разрыва химических связей;

– резонансные (вибрационные) потери (область частот 10^{10} – 10^{14} Гц) обусловлены резонансным поглощением энергии внешнего электрического поля колеблющимися частицами диэлектрика, частота колебания которых близка к частоте поля.

При комнатной температуре диэлектрические потери минимальны, однако с повышением температуры они увеличиваются, особенно при низких частотах переменного поля.

Влияние компонентов стекла на диэлектрические потери аналогично влиянию на электропроводность, т. е. оксиды щелочных металлов существенно увеличивают диэлектрические потери.

Диэлектрические свойства ситаллов определяются свойствами и количеством кристаллических фаз, выделяющихся при кристаллизации, и составом остаточной стеклофазы.

Величина ϵ силикатных стекол в широкой области составов может быть рассчитана по уравнению

$$\epsilon = \sum \bar{\epsilon}_i \cdot m_i,$$

где $\bar{\epsilon}_i$ – парциальные показатели диэлектрической проницаемости компонентов при 20°C и частоте $4,5 \cdot 10^8$ Гц (табл. 42); m_i – содержание компонентов в мольных долях.

Таблица 42

Коэффициенты для расчета диэлектрической проницаемости стекол по методу А. А. Аппена

Оксид	$\bar{\epsilon}$ (при частоте $f = 4,5 \cdot 10^8$ Гц)	Оксид	$\bar{\epsilon}$ (при частоте $f = 4,5 \cdot 10^8$ Гц)
SiO ₂	3,8	BaO	20,5
TiO ₂	25,5	ZnO	14,4
B ₂ O ₃	3,0–8,0	CdO	17,2
Al ₂ O ₃	9,2	PbO	22,0
ZrO ₂	–	MnO	13,8
BeO	4,6	FeO	16,0
MgO	15,4	Li ₂ O	14,0 (15,0)
CaO	17,4	Na ₂ O	17,6 (17,6)
SrO	18,0	K ₂ O	16,0 (20,3)

В случае оценки диэлектрической проницаемости стекол при других длинах волн следует учитывать, что ϵ несколько уменьшается с ростом частоты. При переходе от частоты 10^3 Гц к частоте 10^9 Гц уменьшение ϵ не превышает 10%.

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

4.1. ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

На основании анализа достоинств и недостатков существующих методов выбирается оптимальный способ производства для проектируемой технологической линии и указываются его преимущества перед другими. Анализ касается расхода сырьевых материалов, производительности, качества продукции, возможности механизации и автоматизации, условий труда и т. д. Определяющими при выборе способа производства являются качество исходного сырья и требования, предъявляемые к готовой продукции.

При технико-экономической оценке выбранного производства в сравнении с известными способами рассматриваются следующие вопросы:

- упрощение и сокращение технологических операций с возможностью увеличения выпуска продукции;
- уменьшение расходных коэффициентов по сырью, материалам, энергии, топливу;
- замена дефицитного сырья и материалов на местные, использование отходов промышленности;
- уменьшение трудоемкости изготовления продукции, увеличение производительности труда;
- улучшение качества продукции и другие.

После обоснования способа производства разрабатывается принципиальная схема технологического процесса с указанием содержания, последовательности и взаимосвязи основных технологических операций. Технологическая схема включает все технологические операции, начиная от склада сырья и заканчивая складом готовой продукции.

При описании схемы технологического процесса необходимо уделить внимание назначению каждой технологической операции, сущности физико-химических и тепловых процессов, протекающих при изготовлении изделий. Следует отразить влияние различных технологических факторов и параметров (дисперсности шихты,

влажности шихты, температуры стекловарения, формования и отжига, скорости формования, длительности отжига и т. д.) на продолжительность технологических операций и качество полуфабриката и готового продукта. На основании этого необходимо пояснить выбранные в проекте технологические параметры и схему переработки материалов и полуфабрикатов.

В данном разделе не приводится подробное описание устройства и принцип работы оборудования. Это дается лишь в том объеме, который необходим для разъяснения сущности технологической операции.

В пособии приводятся примеры технологических схем производства различных видов изделий (приложение Е).

При проектировании составного цеха разрабатывается и обосновывается технологическая схема обработки сырьевых материалов, начиная от поступления их на склад сырья и заканчивая бункером готовой шихты и стеклобоя над загрузчиком. При выборе технологической схемы учитываются последние достижения отечественной и зарубежной науки и техники, прогрессивные технологические процессы, обеспечивающие наилучшее качество обработки сырьевых материалов и приготовления шихты.

Технологическая схема обработки сырьевых материалов разрабатывается с учетом их твердости, хрупкости, влажности, granulometric composition and chemical composition, external appearance, in which raw material enters the warehouse. Raw materials do not always enter the glass works in the form of a batch. Therefore, some of them have to be brought to the required condition at the enterprise: drying, grinding and separating by fractions. In connection with this, in glass works, batch composition departments have two divisions: preparatory and dosing-mixing.

4.2. РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Технологический процесс производства изделий из стекла может быть представлен как совокупность операций, которые последовательно совершаются над исходными компонентами вплоть

до получения качественной продукции. При этом на каждой операции возникают потери массы перерабатываемых материалов. Различают безвозвратные и возвратные технологические потери. Возвратные технологические потери – это бой стекла, который возвращается в технологический процесс. Нормы пооперационных потерь являются планируемыми и отображают уровень эффективности производства.

Расчет материального баланса выполняется для каждой операции в следующей последовательности.

1. Рассчитывается количество теряемого продукта в соответствии с формулой

$$R_i = \frac{(H_{i-1} \cdot P_i)}{(100 - P_i)},$$

где H_{i-1} – количество материала, перерабатываемого на предыдущей операции; P_i – норма потерь материала на данной операции.

2. Определяется количество материала, возвращаемого в производство с данной операции:

$$V_i = \frac{R_i \cdot B_i}{100},$$

где B_i – задаваемая норма возврата с данной операции.

3. Находится величина возврата на текущую операцию по формуле

$$S_i = \sum V_{N_i},$$

где V_{N_i} – величина возврата с текущей операции на одну из предыдущих в соответствии с адресом возврата.

4. Определяется количество необходимого материала с учетом возврата на предыдущих операциях по формуле

$$H_i = H_{i-1} - S_i + R_i.$$

5. Далее идет следующая операция, повторяются расчеты в той же последовательности.

Ниже рассматривается пример расчета материального баланса линии по производству стеклянной узкогорлой тары емкостью 0,5 л.

Заданная производительность линии составляет 90 млн шт./год годной продукции. При весе бутылки 0,35 кг производительность линии в натуральном выражении (H_0) составит 31 500 т.

Проработка технологической схемы выявила следующую последовательность операций, сопровождающихся потерями продукта и перестроенных в порядке, обратном продвижению материала по операциям (рис. 3).



Рис. 3. Принципиальная технологическая схема производства

Данной схемой предполагается частичный возврат в производство отходов первых трех операций путем использования их в качестве возвратного боя, который поступает в стекловаренную печь.

Исходные данные для расчета содержатся в табл. 43: номера и наименования операций, принятые по нормативным данным величины пооперационных потерь, определяемые практически нормы возвратных потерь, а также адреса возвратов. В данном случае все возвраты осуществляются в ванную печь ($N_j = 4$).

Таблица 43

Исходные данные для расчета

Наименование операции	Пооперационные потери P_i , %	Возвратные потери B_i , %	Адрес возврата N_i
1. Хранение, транспортировка и упаковка	0,5	90	4
2. Отжиг	3,0	95	4
3. Формование	6,0	95	4
4. Варка стекломассы	15,9*	0	—

* Потери при варке стекломассы, которые определены при расчете рецепта шихты.

Вычисления проводятся последовательно для каждой операции.

1. Хранение, транспортировка и упаковка.

Рассчитывается количество теряемого продукта на операции:

$$R_1 = \frac{H_0 \cdot P_1}{100 - P_1} = \frac{31\,500 \cdot 0,5}{100 - 0,5} = 158,29 \text{ т.}$$

Определяется количество материала, возвращаемого в производство с данной операции:

$$V_1 = \frac{R_1 \cdot B_1}{100} = \frac{158,29 \cdot 90}{100} = 142,46 \text{ т.}$$

Величина возврата материала с предыдущей операции на текущую $S_1 = 0$ (нет адресов возврата с номером 1).

Находится количество необходимого материала с учетом возврата на предыдущих операциях по формуле

$$H_1 = H_0 - S_1 + R_1 = 31\,500 + 158,29 = 31\,658,29 \text{ т.}$$

2. Отжиг.

$$R_2 = \frac{H_1 \cdot P_2}{100 - P_2} = \frac{31\,658,29 \cdot 3}{100 - 3} = 979,12 \text{ т.}$$

$$V_2 = \frac{R_2 \cdot B_2}{100} = \frac{979,12 \cdot 95}{100} = 930,16 \text{ т.}$$

$S_2 = 0$ (нет адресов возврата с номером 2).

$$H_2 = H_1 - S_2 + R_2 = 31\,658,29 + 979,12 = 32\,637,41 \text{ т.}$$

3. Формование.

$$R_3 = \frac{H_2 \cdot P_3}{100 - P_3} = \frac{32\,637,41 \cdot 6}{100 - 6} = 2083,24 \text{ т.}$$

$$V_3 = \frac{R_3 \cdot B_3}{100} = \frac{2083,24 \cdot 95}{100} = 1979,08 \text{ т.}$$

$S_3 = 0$ (нет адресов возврата с номером 3).

$$H_3 = H_2 - S_3 + R_3 = 32\,637,41 + 2083,24 = 34\,720,65 \text{ т.}$$

4. Варка стекломассы.

$$R_4 = \frac{H_3 \cdot P_4}{100 - P_4} = \frac{34\,720,65 \cdot 15,9}{100 - 15,9} = 6564,31 \text{ т.}$$

$$V_4 = \frac{R_4 \cdot B_4}{100} = \frac{6564,31 \cdot 0}{100} = 0.$$

$$S_4 = V_1 + V_2 + V_3 = 142,46 + 930,16 + 1979,08 = 3051,70 \text{ т.}$$

$$H_4 = H_3 - S_4 + R_4 = 34\,720,65 - 3051,70 + 6564,31 = 38\,233,26 \text{ т.}$$

Результаты расчетов сводятся в табл. 44.

Коэффициент использования стекломассы (КИС) определяется по отношению количества годных стеклоизделий в весовом выражении к количеству стекломассы, подаваемой на формование. В рассматриваемом случае

$$\text{КИС} = \frac{H_1}{H_3} = \frac{31\,658,29}{34\,720,65} = 0,91.$$

В производстве стеклоизделий соотношение бой/шихта чаще всего составляет от 10/90 до 30/70. Это соотношение устанавливается в зависимости от количества отходов реального производственного процесса и возможности закупать стеклобой.

Соотношение стеклобой/шихта в настоящем производстве составляет

$$Y = \frac{S_3}{H_4} \cdot 100 = \frac{3051,70}{38\,233,26} \cdot 100 = 8,0\%.$$

Поскольку при производстве стеклотары имеется возможность закупать бой на стороне, задается соотношение бой/шихта, равное 20/80.

Таблица 44

Материальный баланс

Приход		Расход	
Материалы, поступающие в стекловаренную печь	Количество, т	Продукция и потери	Количество, т
1. Шихта	38 233,26	1. Стеклопакетная тарра	31 500,0
2. Возвратный стеклобой	3 051,70	2. Потери технологические	9 784,96
		В том числе потери при варке стекла	6 564,31
<i>Итого</i>	41 284,96	<i>Итого</i>	41 284,96

В этом случае требуемые для выполнения программы количества боя и шихты определяются исходя из общего количества навариваемой стекломассы $Q = H_3 = 34\,720,65$ т:

$$\frac{x \cdot (100 - y)}{100} - \frac{x \cdot p}{100} = Q,$$

где x – искомое количество шихты, т; y – потери при варке стекла, %; p – количество вводимого в печь стеклобоя, %.

Тогда имеем

$$\frac{x \cdot (100 - 15,9)}{100} + \frac{x \cdot 20}{100} = 34\,720,65.$$

Отсюда $x = 33\,353,17$ т.

Количество дополнительного стеклобоя рассчитывается как

$$C = \frac{x \cdot p}{100} - S_4 = 33\,353,17 \cdot 0,2 - 3051,70 = 3618,93 \text{ т.}$$

Потери при варке стекла составят

$$33\,353,17 \cdot 0,159 = 5303,15 \text{ т.}$$

Результат расчетов сводится в табл. 45.

Таблица 45

Материальный баланс

Приход		Расход	
Материалы, поступающие в стекловаренную печь	Количество, т	Продукция и технологические потери	Количество, т
1. Шихта	33 353,17	1. Стеклобоя	31 500,0
В том числе*:			
– песок кварцевый	18 759,58		
– мел	3 546,00		
– доломит	2 188,20		
– сода кальцинированная	5 765,06		
– полевой шпат	2 754,88		
– сульфат натрия	322,62		
– уголь	16,83		

Окончание табл. 46

Приход		Расход	
Материалы, поступающие в стекловаренную печь	Количе- ство, т	Продукция и технологические потери	Количе- ство, т
2. Возвратный стеклобой	3 051,70	2. Потери техноло- гические: в том числе потери при варке стекла	8 523,80
3. Дополнительный стекло- бой	3 618,93		5 303,15
<i>Итого</i>	40 023,80	<i>Итого</i>	40 023,80

* Количество сырьевых материалов, входящих в состав шихты, определяется по результатам расчета рецепта шихты.

4.3. РАСЧЕТ РЕЖИМОВ ОТЖИГА СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ

Режим отжига включает:

- стадия 1 – охлаждение (или нагрев) изделия до верхней температуры отжига $t_{в.о}$;
- стадия 2 – кратковременная выдержка при $t_{в.о}$ для снятия напряжений;
- стадия 3 – ответственный отжиг – медленное охлаждение до нижней температуры отжига $t_{н.о}$ со скоростью, исключающей образование остаточных напряжений;
- стадия 4 – последующее охлаждение изделий с более высокой скоростью (быстрое охлаждение).

Стадия ответственного отжига является важнейшей в процессе термообработки. Она должна обеспечить медленное охлаждение изделий, исключающее образование внутренних напряжений выше допустимых.

Допускаемые значения остаточных напряжений, которые оцениваются по разности хода лучей Δ , составляют:

- для листового полированного стекла 25–70 нм/см;
- для оптического стекла 2–50 нм/см;
- для тарного стекла 50–115 нм/см;
- для закаленного стекла 1300–2400 нм/см.

Температуры $t_{в.о}$ и $t_{н.о}$ могут быть определены экспериментальными способами: по температурной зависимости вязкости

стекла; по дилатометрической кривой. Высшая температура отжига может быть рассчитана по методу Гельгофа и Томаса.

Основные технологические параметры отжига – верхняя и нижняя температура отжига. Верхней температуре отжига соответствует значение вязкости стекла 10^{12} Па · с. При нижней температуре отжига вязкость составляет $10^{13,5}$ Па · с. Дальнейшее понижение температуры и рост вязкости делают невозможным возникновение остаточных внутренних напряжений.

Расчет верхней температуры отжига. Для выполнения расчетов верхней температуры отжига необходимо вначале согласно приложению Ж подобрать стекло, близкое по химическому составу к исследуемому. В табл. 46 приведены удельные коэффициенты, определяющие повышение (знак «+») или понижение («–») температуры при замене 1 мас. % SiO_2 на 1 мас. % одного из оксидов.

Таблица 46

**Удельные коэффициенты оксидов для расчета
высшей температуры отжига**

Оксид	Удельные коэффициенты, °С/мас. %, в интервалах отклонения в содержании оксидов						
	0–5	5–10	10–15	15–20	20–25	25–30	30–35
Al_2O_3	+3	+3	+3	+3	–	–	–
B_2O_3	+8,2	+4,8	+2,6	+0,4	–1,5	–1,5	–2,6
CaO	+7,8	+6,6	+4,2	+1,8	+0,4	–	–
MgO	+3,5	+3,5	+3,5	+3,5	+3,5	–	–
BaO	+1,4	0	–0,2	–0,9	–1,1	–1,6	–2,0
Na_2O	–	–	–4,0	–4,0	–4,0	–4,0	–4,0
K_2O	–	–	–	–3,0	–3,0	–3,0	–
PbO	–0,8	–1,4	–1,8	–2,4	–2,6	–2,8	3,0

Пример расчета высшей температуры отжига тарного стекла состава, мас. %: SiO_2 – 72,7; Al_2O_3 – 2,5; Fe_2O_3 – 0,3; CaO – 6,0; MgO – 4,0; Na_2O – 14,5.

Из данных приложения Ж находится состав стекла, близкий к заданному. Это состав № 10, включающий, мас. %: SiO_2 – 73,0; Al_2O_3 – 3,0; CaO – 7,0; MgO – 2,5; Na_2O – 14,5.

Высшая температура отжига стекла данного состава – 560°С.

Учитываются изменения $t_{в,0}$ при изменении содержания оксидов на 1 мас. %. Увеличение количества Al_2O_3 при его содержании в стекле 0–5 мас. % повышает температуру отжига на 3°С (табл. 46).

В данном составе содержится 2,5 мас. % Al_2O_3 , следовательно, $t_{\text{в.о}}$ понизится на $3 \cdot (2,5 - 3,0) = -1,5^\circ\text{C}$. 1 мас. % CaO при содержании его в стекле 5–10 мас. % увеличивает температуру отжига на $6,6^\circ\text{C}$. В данном стекле содержится 6 мас. % CaO , соответственно, $t_{\text{в.о}}$ понизится на $+6,6 \cdot (6 - 7) = -6,6^\circ\text{C}$. 1 мас. % MgO при содержании его в стекле 0–5 мас. % повышает температуру отжига на $3,5^\circ\text{C}$. В заданном составе стекла содержится 2 мас. % MgO , следовательно, $t_{\text{в.о}}$ повысится на $3,5 \cdot (4 - 2,5) = 5,25^\circ\text{C}$. Содержание Na_2O является одинаковым, влияние 0,3 мас. % Fe_2O_3 не учитывается.

Высшая температура отжига стекла заданного состава вычисляется как

$$t_{\text{в.о}} = 560 - 1,5 - 6,6 + 5,25 = 557^\circ\text{C}.$$

Расчет режимов отжига. Имеются различные методики расчета температурного режима отжига.

Режим отжига флоат-стекла, поступающего в печь отжига при $t_{\text{в.о}}$, рассчитывается по следующей методике.

Время выдержки при верхней температуре отжига:

$$\tau_1 = \frac{520 \cdot a^2}{\sigma},$$

где a – полутолщина пластины, см; σ – допустимое остаточное напряжение, выраженное в разности хода поляризованных лучей (Δ , нм/см). Рекомендованное значение остаточных напряжений составляет 10 нм/см.

При расчете скорости охлаждения от $t_{\text{в.о}}$ выделяются отдельные интервалы по 10°C . По мере снижения температуры скорость охлаждения увеличивается.

Скорость охлаждения от верхней температуры отжига в интервале 10°C :

$$v_2 = \frac{\sigma}{13 \cdot a^2}.$$

В последующих интервалах скорость охлаждения возрастает через каждые 10°C соответственно в 1,2; 1,5; 1,9; 2,5; 3,3; 4,5; 6,1; 8,5 раза.

Скорость охлаждения от нижней температуры отжига

$$v_4 = 8,5 \cdot v_3.$$

Максимальная скорость охлаждения в интервале температур 480–100°C:

$$v_3 = \frac{200}{13 \cdot a^2}.$$

Расчет режима отжига полых стеклоизделий (первый способ). Скорость быстрого нагревания (охлаждения) до верхней температуры отжига v_1 (°C/мин) может составлять от $20 / a_{\max}$ до $30 / a_{\max}$, где $a_{\max}$ – максимальная толщина изделий, см.

Соответственно

$$\tau_1 = \frac{t_{\text{изд}} - t_{\text{в.о}}}{v_1}.$$

Время выдержки при верхней температуре отжига

$$\tau_2 = b \cdot \left(\frac{a_{\max}}{2} \right)^2,$$

где b изменяется от 70 до 120.

Скорость и время охлаждения на стадии ответственного отжига:

$$v_3 = \frac{1,33}{a_{\max}^2};$$

$$\tau_3 = \frac{t_{\text{в.о}} - t_{\text{н.о}}}{v_3}.$$

Быстрое охлаждение на 4-й стадии отжига v_4 (°C/мин) выбирается из интервала от $10 / a_{\max}^2$ до $15 / a_{\max}^2$, где $a_{\max}$ – максимальная толщина изделий, см:

$$\tau_4 = \frac{t_{\text{н.о}} - t'_{\text{изд}}}{v_4},$$

где $t'_{\text{изд}} = 40^\circ\text{C}$.

Продолжительность отжига составит

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4.$$

Расчет режима отжига полых стеклоизделий (второй способ).
Скорость быстрого нагревания (охлаждения) до верхней температуры отжига

$$v_1 = 10 \cdot v_3,$$

где v_3 – скорость охлаждения на стадии ответственного отжига, °C/мин.

Соответственно

$$\tau_1 = \frac{t_{\text{изд}} - t_{\text{в.о}}}{v_1}.$$

Время выдержки при верхней температуре отжига

$$\tau_2 = 28 \cdot a_{\text{ср}} - 3,$$

где $a_{\text{ср}}$ – средняя толщина стенки изделия, см.

Скорость охлаждения на стадии ответственного отжига:

$$v_3 = \frac{40}{\alpha' \cdot a_{\text{ср}}^2},$$

где $\alpha' = \alpha \cdot 10^7$ (α – ТКЛР, K^{-1}).

Время охлаждения на стадии ответственного отжига:

$$\tau_3 = (t_{\text{в.о}} - t_{\text{н.о}}) \cdot v_3.$$

Быстрое охлаждение на 4-й стадии отжига:

$$v_4 = 10 \cdot v_3;$$

$$\tau_4 = \frac{t_{\text{н.о}} - t'_{\text{изд}}}{v_4},$$

где $t'_{\text{изд}} = 40^\circ\text{C}$.

Продолжительность отжига составит

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4.$$

Режим отжига для образцов в виде плоскопараллельных пластин может быть рассчитан следующим образом.

Скорость подъема (снижения) температуры на 1-й стадии v_1 (°C/мин) выбирается в пределах от $20 / a^2$ до $30 / a^2$, где a – полутолщина пластины, см.

Находится длительность 1-й стадии отжига:

$$\tau_1 = \frac{t_{\text{в.о}} - t_{\text{о}}}{v_1}.$$

Длительность выдержки, мин, при высшей температуре отжига рассчитывается по уравнению

$$\tau_2 = b \cdot a^2,$$

где b изменяется от 70 до 120.

Стадия 3 является важнейшей в процессе термообработки, поскольку она должна обеспечить медленное охлаждение изделий без образования внутренних напряжений.

Скорость охлаждения на стадии ответственного отжига рассчитывается по уравнению

$$v_3 = \frac{0,05 \cdot \sigma}{a^2},$$

где σ – допустимое остаточное напряжение, выраженное в разности хода поляризованных лучей (Δ , нм/см).

Соответственно

$$\tau_3 = \frac{t_{\text{в.о}} - t_{\text{н.о}}}{v_3}.$$

Скорость охлаждения ниже $t_{\text{н.о}}$ (стадия 4) лимитируется только возникновением временных термоупругих напряжений, т. е. термостойкостью стекла. Скорость v_4 (°С/мин) выбирается из интервала от $10 / a^2$ до $15 / a^2$, где a – полутолщина пластины, см.

Время отжига на последней стадии определяется как

$$\tau_4 = \frac{t_{\text{н.о}} - t_{\text{среды}}}{v_4}.$$

Продолжительность отжига составит

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Термины и определения стекла и изделий из него

Термин		Определение
на русском	на английском	
Стекло	Glass	Аморфное тело, получаемое путем переохлаждения расплава независимо от его химического состава и температурной области затвердевания и обладающее в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым
Фотохромное стекло	Photochromic glass	Стекло, обратимо меняющее свой цвет и коэффициент пропускания света под действием солнечного излучения
Листовое стекло	Sheet glass	Изделие из стекла, изготовленное методами флоат, вертикального вытягивания или непрерывного проката без дополнительной обработки поверхностей, имеющее вид плоского прямоугольного листа
Моллированное стекло	Curved glass	Изделие неплоской формы, полученное путем изгибания плоского стекла в нагретом состоянии
Флоат-стекло	Float glass	Изделие из стекла, изготовленное методом термического формования на расплаве металла, имеющее ровные гладкие параллельные поверхности
Закаленное стекло	Thermally toughened glass	Упрочненное стекло, полученное путем нагрева и последующего быстрого охлаждения базового стекла, имеющее безопасный (без образования крупных осколков) характер разрушения

Продолжение прил. А

Термин		Определение
на русском	на английском	
Многослойное стекло	Laminated glass	Изделие, состоящее из двух или более листов базового стекла, соединенных между собой одним или более промежуточными слоями
Прокатное стекло	Rolled glass	Изделие из стекла, изготовленное методом непрерывного проката
Армированное стекло	Wired glass	Прокатное стекло, внутри которого параллельно плоскости поверхности расположена металлическая проволока в виде сетки или параллельных линий
Узорчатое стекло	Patterned glass	Прокатное стекло, имеющее рельефный повторяющийся узор на одной или обеих поверхностях или кованные поверхности
Полированное стекло	Polished glass	Изделие, имеющее ровные гладкие параллельные поверхности, изготовленное из прокатного стекла путем механического шлифования и полирования поверхностей
Упрочненное стекло	Strengthened glass	Базовое стекло, подвергнутое специальной термической или химической обработке, направленной на устранение поверхностных микротрещин или создание сжимающих напряжений в поверхностном слое, характеризующееся повышенной стойкостью к механическим и термическим воздействиям
Теплопоглощающее стекло	Heat-absorbing glass	Изделие из стекла, характеризующееся достаточно высоким пропусканием в видимой области и высоким поглощением в ближней инфракрасной области спектра
Безопасное стекло	Safety glass	Изделие из стекла, при разрушении не представляющее опасности для жизни и здоровья людей

Окончание прил. А

Термин		Определение
на русском	на английском	
Солнцезащитное стекло	Solar control glass	Изделие из стекла, защищающее от солнечного излучения
Радиозащитное стекло	Electromagnetic shielding glass	Изделие из стекла, защищающее от электромагнитного излучения
Радиационно-защитное стекло	Radiation protective glass	Изделие из стекла, поглощающее ионизирующее излучение
Термостойкое стекло	Heat-resistant glass	Изделие из стекла, способное без разрушения выдерживать резкие перепады температур
Жаропрочное стекло	Heatproof glass	Изделие из стекла, способное без разрушения выдерживать длительное воздействие высоких температур
Окрашенное в массе стекло	Tinted glass, body tinted glass	Стекло, имеющее определенный цветовой оттенок из-за наличия в его составе красителей
Глушеное стекло	Opal glass	Стекло, рассеивающее свет за счет оптической неоднородности массы стекла
Стекло с покрытием	Coated glass	Базовое стекло на одну или обе поверхности которого нанесен тонкий слой неорганических материалов, придающий стеклу новые свойства

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1

Химический состав стекол

Тип стекла	Оксиды и их содержание, мас. %										
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	ZnO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	Me _m O _n
Листовое (флоат-стекло)	72,9	–	1,1	8,9	3,4	–	–	–	13,7	–	–
Листовое (ВВС)	72,2	–	2,0	6,7	4,2	–	–	–	14,9	–	–
Листовое прокатное	71,6	–	0,7	11,1	3,1	–	–	–	13,5	–	–
Тарное бесцветное	72,5	–	2,4	9,4	1,5	–	–	–	14,2	–	Se – 0,002; CoO – 0,0003
Тарное зеленое	72,1	–	2,1	10,0	2,0	–	–	–	13,6	–	Cr ₂ O ₃ – 0,2
Тарное коричневое	72,6	–	2,2	11,0	–	–	–	–	13,9	–	Fe ₂ O ₃ – 0,3
Сортовое для ручной выработки	74,2	–	–	9,3	–	–	–	–	14,5	2,0	–
Сортовое для механизированной выработки	71,0	0,8	1,8	7,2	–	2,4	–	–	11,8	5,0	–
Хрусталь	58,5	–	–	–	–	–	1,5	25,5	2,0	12,0	As ₂ O ₃ – 0,5
Стекло для волокна: типа Е	54,0	8,0	14,5	19,6	2,9	–	–	–	0,5	–	F [–] – 0,5
Advantex	61,0	–	12,4	22,9	2,9	–	–	–	0,8	–	–
типа S	65,0	–	25,0	–	10	–	–	–	–	–	–

Продолжение табл. Б.1

Тип стекла	Оксиды и их содержание, мас. %										
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	ZnO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	Me _m O _n
типа ECR	58,2	–	11,6	21,6	2,0	–	2,9	–	1,2	–	TiO ₂ – 2,5
типа AR	60,5	–	–	–	–	–	–	–	14,0	2,0	ZrO ₂ – 21,0; TiO ₂ – 2,5
Стекло для штапельного волокна (С-стекло)	63,0	5,6	3,0	7,5	3,0	–	–	–	15,1	2,8	–
Светотехническое: красное (селеновый рубин)	68,5	3,5	–	–	–	–	13,0	–	7,0	8,0	Se – 0,3; CdS – 1,5; CdCO ₃ – 0,75
молочное	66,0	–	9,0	5,0	0,4	–	–	–	12,3	–	F [–] – 7,3
Пеностекло	72,5	–	1,0	7,8	3,8	–	–	–	14,6	–	SO ₃ – 0,3
Химико-лабораторное: термостойкое (пирекс)	81,0	12,0	2,0	0,5	–	–	–	–	4,5	–	–
щелочестойкое	64,0	–	4,0	4,0	–	4,0	–	–	9,0	–	ZrO ₂ – 14,0; Li ₂ O – 1,0
кварцевое	99,95	–	0,01	0,02	0,02	–	–	–	–	–	–
Электроламповое	67,9	–	3,4	1,9	1,3	8,9	–	–	7,5	4,9	Li ₂ O – 1,2; SrO – 3,0
Оптическое стекло марки: БОК-3 (для очковой оптики)	71,4	–	0,9	8,7	–	2,3	–	–	13,3	2,9	CeO ₂ – 0,5
ЛК7	79,7	10,4	1,5	–	–	–	–	–	–	7,9	As ₂ O ₃ – 0,5

Окончание табл. Б.1

Тип стекла	Оксиды и их содержание, мас. %										
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	ZnO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	Me _m O _n
ТК8	39,8	3,3	4,4	—	—	44,3	6,5	—	—	—	Sb ₂ O ₃ – 1,7
СТК3	23,0	18,6	—	—	—	44,2	—	—	—	—	La ₂ O ₃ – 13,9; As ₂ O ₃ – 0,3
Фотохромное	59,7	20,0	9,4	—	—	—	—	—	10,9	—	Ag – 0,5; Cl – 0,4; F ⁻ – 1,4; CuO – 0,016
Увиолевое бесцветное	69,5	—	—	5,5	3,5	5,0	—	—	4,0	12,5	Fe ₂ O ₃ < 0,005
Лазерное	54,0	—	—	—	—	22,6	—	—	—	13,5	Nd ₂ O ₃ – 9,0; Sb ₂ O ₃ – 0,9
Рентгенопрозрачное	—	83,0	—	—	—	5,0	—	—	—	—	Li ₂ O – 12,0
Рентгенозащитное (ТФ)	31,2	—	—	—	—	—	—	65,0	—	2,8	CeO ₂ – 1,0
Эмаль для стальных изделий: грунтовая	42,0	19,0	4,0	16,3	—	—	—	—	15,0	2,0	CoO – 0,5; NiO – 1,2
покровная	40,0	15,0	4,0	3,0	—	—	—	—	9,5	6,5	TiO ₂ – 17,0; F ⁻ – 5,0
Стекло для получения ситалла: кордиеритового	45,5	—	30,5	—	12,5	—	—	—	—	—	TiO ₂ – 11,5
сподуменового	62,5	1,0	20,0	—	—	—	4,5	—	—	—	Li ₂ O – 7,0; TiO ₂ – 5,0
пироксенового	45,0	—	8,0	18,3	16,5	—	—	—	5,1	—	Fe ₂ O ₃ – 6,5; Cr ₂ O ₃ – 0,6

Таблица Б.2

Марки и химический состав тарных стекол

Содержание оксидов, мас. %															
Группа стекла (цвет)	Марка стекла	SiO ₂		Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃			CaO + MgO		Na ₂ O или Na ₂ O + K ₂ O (в пересчете на Na ₂ O)		SO ₃	Fe ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃	
		номинальный	предельное отклонение	номинальный	предельное отклонение	в том числе Fe ₂ O ₃ , не более	номинальный	предельное отклонение	номинальный	предельное отклонение	не более	номинальный	предельное отклонение	номинальный	предельное отклонение
Бесцветная	БТ-1	72,0	+1,5 -2,5	2,5	+1,0 -1,3	0,1	11,0	±1,5	14,0	±0,9	0,5	—	—	—	—
	БТ-2	72,5	±1,0	1,4	±0,6	0,1	12,5	±0,8	13,2	±0,8	0,5	—	—	—	—
Полубелая	ПТ	71,6	±1,7	3,0	±1,3	0,5	11,0	±1,5	14,0	±0,9	0,4	—	—	—	—
Зеленая	ЗТ-1	71,0	+2,5 -3,0	3,5	+1,5 -2,0	0,8	11,0	±1,5	14,0	±1,0	0,3	—	—	0,2	+0,1 -0,15
	ЗТ-2	69,0	+2,5 -3,0	4,2	+1,5 -2,0	—	11,0	±1,5	14,0	±1,0	0,3	1,5	+0,5 -0,3	—	—
Коричневая	КТ	71,4	+2,5 -3,0	3,3	±1,5	0,5	11,0	±1,5	14,0	±1,0	0,3	—	—	—	—

Таблица Б.2

Марки и химический состав тарных стекол

Содержание оксидов, мас. %																
Группа стекла (цвет)	Марка стекла	SiO ₂		Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃			CaO + MgO		Na ₂ O или Na ₂ O + K ₂ O (в пересчете на Na ₂ O)		SO ₃	Fe ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃		
		номинальный	предельное отклонение	номинальный	предельное отклонение	в том числе Fe ₂ O ₃ , не более	номинальный	предельное отклонение	номинальный	предельное отклонение	не более	номинальный	предельное отклонение	номинальный	предельное отклонение	
Бесцветная	БТ-1	72,0	+1,5 -2,5	2,5	+1,0 -1,3	0,1	11,0	±1,5	14,0	±0,9	0,5	—	—	—	—	
		72,5	±1,0	1,4	±0,6	0,1	12,5	±0,8	13,2	±0,8	0,5	—	—	—	—	
Полубелая	ПТ	71,6	±1,7	3,0	±1,3	0,5	11,0	±1,5	14,0	±0,9	0,4	—	—	—	—	
		71,0	+2,5 -3,0	3,5	+1,5 -2,0	0,8	11,0	±1,5	14,0	±1,0	0,3	—	—	0,2	+0,1 -0,15	
Зеленая	ЗТ-2	69,0	+2,5 -3,0	4,2	+1,5 -2,0	—	11,0	±1,5	14,0	±1,0	0,3	1,5	+0,5 -0,3	—	—	
		71,4	+2,5 -3,0	3,3	±1,5	0,5	11,0	±1,5	14,0	±1,0	0,3	—	—	—	—	
Коричневая	КТ	71,4	+2,5 -3,0	3,3	±1,5	0,5	11,0	±1,5	14,0	±1,0	0,3	—	—	—	—	

Таблица Б.4

Химический состав сырьевых материалов

Наименование материалов	Основное вещество	Содержание компонентов, мас. %										п.п.п.
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Me _m O _n		
Барий углекислый	BaCO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	BaO — 77,20	22,8	
Барий азотнокислый	Ba(NO ₃) ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	BaO — 58,40	41,6	
Борат кальция	CaB ₂ O ₄ · 2H ₂ O	0,16	0,06	0,02	36,5	0,25	0,01	—	46,0	—	17,0	
Борная кислота	H ₃ BO ₃	—	—	—	—	—	—	—	56,30	—	43,7	
Бура	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	—	—	—	—	—	16,0	—	36,0	—	48,0	
Глинозем	Al ₂ O ₃	0,02	99,3	0,01	—	—	0,28	—	—	—	0,39	
Доломит	MgCa(CO ₃) ₂	2,12	0,73	0,20	30,15	20,40	—	—	—	—	46,40	
Известняк	CaCO ₃	0,80	0,31	0,2	53,1	1,0	—	—	—	—	44,59	
Литий углекислый	Li ₂ CO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	Li ₂ O — 40,4	59,6	
Каолин	—	47,4	38,3	1,0	—	0,4	1,7		—	—	11,2	
Колеманит	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ · 5H ₂ O	5,20	0,20	0,04	27,30	3,0	0,05	—	40,20	—	24,01	
Кремнефтористый натрий	Na ₂ SiF ₆	31,2	—	—	—	—	32,3	—	—	F [—] — 60,0	—	
Криолит	Na ₃ AlF ₆	—	24,2	—	—	—	31,7	—	—	F [—] — 55,0	—	
Магний углекислый	MgCO ₃	—	—	—	—	47,4	—	—	—	—	52,6	
Магнезия жженая	MgO	—	—	0,08	1,2	93,0	—	—	—	—	5,72	
Мел Волковьского месторождения	CaCO ₃	1,75	0,27	0,10	54,7	—	—	—	—	—	43,18	

Наименование материалов	Основное вещество	Содержание компонентов, мас. %									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Me _m O _n	п.п.п.
Нефелиновый концентрат	–	44,7	28,4	2,67	1,4	0,6	14,1	6,07	–	–	2,06
Песок кварцевый марки ВС-050-1	SiO ₂	99,20	0,16	0,05	–	–	–	–	–	–	0,59
Песок кварцевый марки ВС-030-В	SiO ₂	99,56	0,11	0,03	–	–	–	–	–	–	0,3
Песок кварцевый марки ООВС-015-1	SiO ₂	99,65	0,10	0,015	–	–	–	–	–	–	0,235
Плавленый шпат	CaF ₂	1,27	–	0,13	69,60	–	–	–	–	F [–] – 46,75	–
Полевой шпат	–	60,9	22,9	0,25	–	–	15,6		–	–	0,35
Поташ	K ₂ CO ₃	–	–	0,001	–	–	1,2	66,0	–	–	32,8
Селитра калиевая	KNO ₃	–	–	–	–	–	–	46,3	–	–	53,7
Селитра натриевая	NaNO ₃	–	–	–	–	–	36,2	–	–	–	63,8
Свинцовый сурик	Pb ₃ O ₄	–	–	–	–	–	–	–	–	Pb ₃ O ₄ – 99,0	–
Свинцовый глет	PbO	–	–	–	–	–	–	–	–	PbO – 99,0	–
Сода кальцинированная	Na ₂ CO ₃	–	–	–	–	–	58,3	–	–	–	41,7
Стронций углекислый	SrCO ₃	–	–	–	–	–	–	–	–	SrO – 66,6	33,4
Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	–	–	–	–	–	43,7	–	–	–	56,3

Окончание табл. Б.4

Наименование материалов	Основное вещество	Содержание компонентов, мас. %									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Me _m O _n	п.п.п.
Сподумен	Li ₂ Al ₂ Si ₄ O ₁₂	74,5	19,3	0,09	0,05	—	0,35	0,42	—	Li ₂ O — 0,52	0,09
Титана диоксид	TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	TiO ₂ — 98,8	1,2
Триполифосфат наг- рия	Na ₅ P ₃ O ₁₀	—	—	—	—	—	42,0	—	—	P ₂ O ₅ — 57,0	1,0
Цинковые белила	ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	ZnO — 99,7	1,3
Циркосил (силикат циркония)	ZrSiO ₄	32,5	1,2	0,07	—	—	—	—	—	ZrO ₂ — 63,5 HfO ₂ — 1,4	1,33

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Характеристики ионов
и параметры связи Me–O

Элемент, образующий оксид	Заряд иона	Ионный радиус	Координационное число	Напряженность поля (по Дитцелю)	Прочность единичной связи Me–O, кДж/моль	Электроотрицательность	Расстояние R–O, нм	Степень ионности связи, %
Si	4+	0,042	4	1,56	443	1,90	0,153–0,161	23
B	3+	0,023	3	1,62	498	2,04	0,128–0,143	24
		0,034	4	1,45	372		0,143–0,150	42
Ge	4+	0,039	4	1,75	452	2,01	0,163	–
		0,053	6	–	–		–	–
P	5+	0,017	4	2,08	370–464	2,19	0,153	13
		0,038	6	–	–		–	–
As	5+	0,034	4	–	293–364	2,18	0,175	42
		0,046	6	–	–		–	–
Sb	5+	0,060	6	–	285–356	2,05	0,201	–
Be	2+	0,027	4	0,86	263	1,57	–	33
		0,045	6	–	–		–	–
Zn	2+	0,060	4	0,59	301	1,65	–	–
		0,074	6	–	142		–	–
		0,090	8	–	–		–	–

Продолжение прил. В

Элемент, образую- щий оксид	Заряд иона	Ионный радиус	Координа- ционное число	Напряжен- ность поля (по Дитцелю)	Прочность единичной связи Me-O, кДж/моль	Электрогри- цательность	Расстояние R-O, нм	Степень ионности связи, %
Pb	2+	0,119	6	0,34	310	1,80	0,220	—
		0,129	8	—	151		0,249	—
		0,140	10	—	—		—	—
		0,149	12	—	—		—	—
Pb	4+	0,065	4	—	—	—	—	—
		0,078	6	—	—		—	—
		0,094	8	—	—		—	—
		0,078	4	—	251		—	—
Cd	2+	0,095	6	—	—	1,69	—	—
		0,110	8	—	—		—	—
		0,131	10	—	—		—	—
		0,039	4	0,97	335–423		—	31
Al	3+	0,054	6	0,84	224–284	1,61	—	—
		0,042	4	—	455		0,194	—
Ti	4+	0,061	6	1,25	305	1,54	0,198	—
		0,074	8	—	—		—	—
		0,059	4	0,84	339		0,206	—
Zr	4+	0,072	6	—	255	1,33	0,245	—
		0,084	8	—	—		—	—

Продолжение прил. В

Элемент, образую- щий оксид	Заряд иона	Ионный радиус	Координа- ционное число	Напряжен- ность поля (по Дитцелю)	Прочность единичной связи Me-O, кДж/моль	Электроотри- цательность	Расстояние R-O, нм	Степень ионности связи, %
Li	1+	0,059	4	—	—	0,98	0,210	80
		0,076	6	0,123 (6)	—		—	—
		0,092	8	—	151		—	—
Na	1+	0,099	4	—	—	0,93	0,242	82
		0,102	6	0,190 (6)	—		—	—
		0,118	8	—	84		—	—
		0,139	12	—	—		—	—
		0,137	4	—	—		0,271	84
K	1+	0,138	6	—	—	0,82	—	—
		0,151	8	0,130 (8)	54		—	—
		0,164	12	—	—		—	—
		0,152	6	—	—		—	—
Rb	1+	0,161	8	0,120 (8)	50	0,82	—	—
		0,166	10	—	—		—	—
		0,172	12	—	—		—	—
		0,167	6	—	—		0,270–0,300	—
Cs	1+	0,174	8	0,100 (8)	42	0,79	—	—
		0,181	10	—	—		—	—
		0,188	12	—	—		—	—

Продолжение прил. В

Элемент, образующий оксид	Заряд иона	Ионный радиус	Координационное число	Напряженность поля (по Дитцелю)	Прочность единичной связи Me-O, кДж/моль	Электроотрицательность	Расстояние R-O, нм	Степень ионности связи, %
Tl	1+	0,150	6	—	—	—	—	—
		0,159	8	0,140 (8)	—		—	—
		0,170	12	—	—		—	—
Mg	2+	0,057	4	0,510 (4)	155	1,31	0,210	72
		0,072	6	0,450 (6)	154		0,210	—
		0,089	8	—	—		—	—
Ca	2+	0,100	6	0,350 (6)	134	1,00	0,242	78
		0,112	8	—	—		—	—
		0,123	10	—	—		—	—
		0,134	12	—	—		—	—
Sr	2+	0,118	6	0,270 (6)	134	0,95	0,264	80
		0,126	8	—	—		—	—
		0,136	10	—	—		—	—
		0,144	12	—	—		—	—
Ba	2+	0,135	6	—	—	0,89	0,281	82
		0,142	8	0,240 (8)	138		—	—
		0,161	12	—	—		—	—

Окончание прил. В

Элемент, образую- щий оксид	Заряд иона	Ионный радиус	Координа- ционное число	Напряжен- ность поля (по Дитцелю)	Прочность единичной связи Me–O, кДж/моль	Электроотри- цательность	Расстояние R–O, нм	Степень ионности связи, %
Hg	2+	0,069	2	–	46	1,90	–	–
		0,096	4	–	–		–	–
		0,102	6	–	–		–	–
		0,114	8	–	–		–	–
La	3+	0,103	6	–	243	1,10	0,238–0,272	–
		0,116	8	–	–		–	–
		0,127	10	–	–		–	–
		0,136	12	–	–		–	–
Sn	4+	0,055	4	–	192	1,96	–	–
		0,069	6	–	–		–	–
		0,081	8	–	–		–	–

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Парциальные числа свойств компонентов в щелочно-силикатных стеклах (по А. А. Аппену)

Компонент	Молекулярная масса	Молярный объем $\bar{V}_i$, см ³ /моль (20°)	ТКЛР $\bar{\alpha}_i \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$ (20–400°)	Показатель преломления $\bar{n}_i$ (20°)	Средняя дисперсия $\Delta \bar{n}_i \cdot 10^5$ (20°)	Модуль упругости $\bar{E}_i \cdot 10^{-3}$, кг/мм ²	Диэлектрическая постоянная $\bar{\epsilon}$	Модуль сдвига $\bar{G}_i \cdot 10^{-3}$, кг/мм ²	Плотность d_i (20°) (мас-совые доли)	Пределы применимости, мол. %
Li ₂ O	29,9	11,0	270	1,695	1 380	8,0 (10,5)	14,0	3,0 (4,0)	2,7	0–30
Na ₂ O	62,0	20,2	395	1,590	1 420	5,95 (4,7)	17,6	1,75	3,1	0–25
K ₂ O	94,2	34,5	425	1,560	1 250	4,1 (–1,0)	16,0	1,1	2,8	0–20
Cs ₂ O	281,8	47	550	1,710	1 540	–	–	–	–	0–20
Tl ₂ O	424,8	63	–	2,440	9 300	–	–	–	6,7	0–15
BeO	25,0	7,8	45	1,595	890	10,9	4,6	13,8	3,2	0–30
MgO	40,3	12,5	60	1,610	1 110	9,2	15,4	3,8	3,3	0–25
CaO	56,1	14,4	130	1,730	1 480	11,15	17,4	4,95	3,9	0–25
SrO	103,6	17,5	160	1,775	1 630	9,65	18,0	4,5	5,9	0–30
BaO	153,4	22,0	200	1,880	1 890	6,25	20,5	1,75	7,0	0–40
ZnO	81,4	14,5	50	1,710	1 650	6,0	14,4	2,90	5,6	0–20
PbO	223,2	21,0–23,5	130–190	2,150–2,350	5 280–7 440	4,3	22,0	1,45	10,0	0–50
CdO	108,4	17,0–18,2	115	1,805–1,925	2 270–2 930	5,7	17,2	2,75	7,2	0–20

Окончание прил. Г

Компонент	Молекулярная масса	Молярный объем $\bar{V}_i$, см ³ /моль (20°)	ТКЛР $\bar{\alpha}_i \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$ (20–400°)	Показатель преломления $\bar{n}_i$ (20°)	Средняя дисперсия $\Delta \bar{n}_i \cdot 10^5$ (20°)	Модуль упругости $\bar{E}_i \cdot 10^{-3}$ кг/мм ²	Диэлектрическая постоянная $\bar{\epsilon}$	Модуль сдвига $\bar{G}_i \cdot 10^{-3}$ кг/мм ²	Плотность d_i (20°) (мас-совые доли)	Пределы применимости, мол. %
MnO	70,9	17,2	105	–	–	6,1	13,8	2,6	–	0–25
FeO	71,8	16,5	55	–	–	5,2	16,0	1,9	–	0–20
B ₂ O ₃	69,6	18,5–38,0	От –50 до 0	1,460–1,710	640–900	1,0–18,0	3–8	0,0–7,5	2,8	0–30
Al ₂ O ₃	101,9	40,4	–35	1,520	850	11,4	9,2	4,95	2,5	0–20
La ₂ O ₃	325,8	40	–	2,57	4 050	–	–	–	–	0–10
Bi ₂ O ₃	466,0	45	–	3,15	12 500	–	–	–	10,3	0–15
GeO ₂	104,6	–	–	1,64	1 540	–	–	–	–	–
SnO ₂	150,7	28,8	–45	1,94	2 000	–	–	–	–	0–10
SiO ₂	60,06	27,25–26,10	5–38	1,4585–1,4750	675	7,15–6,5	3,8	3,0–2,7	2,28	100–45
TiO ₂	79,9	19,0–22,5	От –20 до +30	2,00–2,25	5 200–6 400	17,1	25,5	6,95	3,8	0–25
ZrO ₂	123,2	23,0	–60	2,20	2 250	18,1	–	8,0	5,3	0–12
P ₂ O ₅	142,0	–	140	1,31	–	–	–	–	–	–
CaF ₂	78,1	–	180	–	–	–	–	–	–	0–15
Na ₂ SiF ₆	188,1	–	340	–	–	–	–	–	–	0–8
Na ₃ AlF ₆	210,0	–	–	–	–	–	–	–	–	0–8
CdO	128,4	17,0–18,2	115	1,805–1,925	2 270–2 930	5,7	17,2	2,75	7,2	0–20
CdS	144,5	–	200	–	–	–	–	–	–	0–5

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Таблица Д.1

**Характеристика ультрафиолетового, видимого
и инфракрасного спектра излучения**

Энергия, эВ	Волновое число, см ⁻¹	Длина волны, нм	Вид излучения
8,0	64 520	155	Ультрафиолетовое
7,0	57 140	175	
6,0	48 780	205	
5,0	40 820	245	
4,0	32 260	310	
3,5	28 570	350	
3,2	26 320	380	Фиолетовое
3,0	24 390	410	
2,8	22 730	440	
2,6	21 050	475	Синее
2,4	19 610	510	Зеленое
2,2	17 860	560	Желтое
2,0	16 130	620	Оранжевое
1,8	14 600	685	Красное
1,6	12 990	770	
1,5	12 200	820	Инфракрасное
1,0	8 130	1 230	
0,5	4 080	2 450	
0,2	1 630	6 150	
0,1	810	12 300	

Таблица Д.2

Характеристика различных видов излучения

Название		Длины волн λ	Частоты ν	Энергия, эВ
Радиоволны	Сверхдлинные	Более 10 км	Менее 30 кГц	10^{-15}
	Длинные	10 км – 1 км	30–300 кГц	$124 \cdot 10^{-12}$ – $1,24 \cdot 10^{-9}$
	Средние	1 км – 100 м	300 кГц – 3 МГц	$(1,24–12,4) \cdot 10^{-9}$
	Короткие	100–10 м	3–30 МГц	$(12,4–124) \cdot 10^{-9}$
	Ультракороткие	10 м – 1 мм	30 МГц – 300 ГГц	10^{-3}

Окончание табл. Д.2

Название	Длины волн λ	Частоты ν	Энергия, эВ
Микроволновое	30 см – 1 мм	1–300 ГГц	–
Терагерцовое	3,00–0,03 мм	10^{11} – 10^{13} Гц	–
Инфракрасное	1 мм – 780 нм	300 ГГц – 429 ТГц	0,04–3,26
Видимое	780–380 нм	429–750 ТГц	1,68–3,26
Ультрафиолетовое	380–10 нм	$7,5 \cdot 10^{14}$ – $3 \cdot 10^{16}$ Гц	3,1–124,0
Рентгеновское	10 нм – 5 пм	$3 \cdot 10^{16}$ – $6 \cdot 10^{19}$ Гц	100 – $25 \cdot 10^4$
Гамма-излучение	Менее 5 пм	Более $6 \cdot 10^{19}$ Гц	Более 10^5
Ионизирующее	Различное	Различное	Различное

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

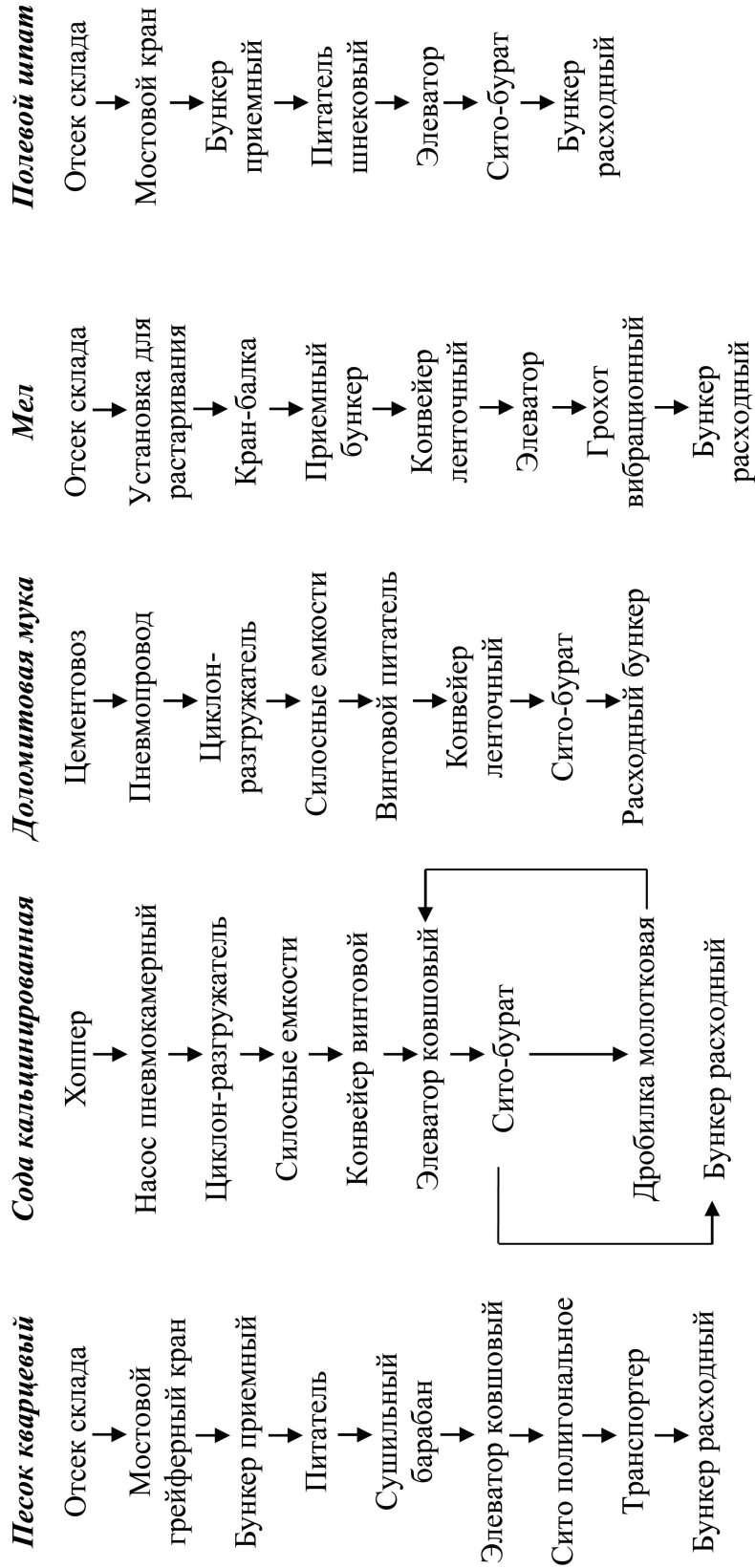


Рис. Е.1. Технологическая схема обработки основных сырьевых материалов



Рис. Е.2. Технологическая схема
производства стеклотары

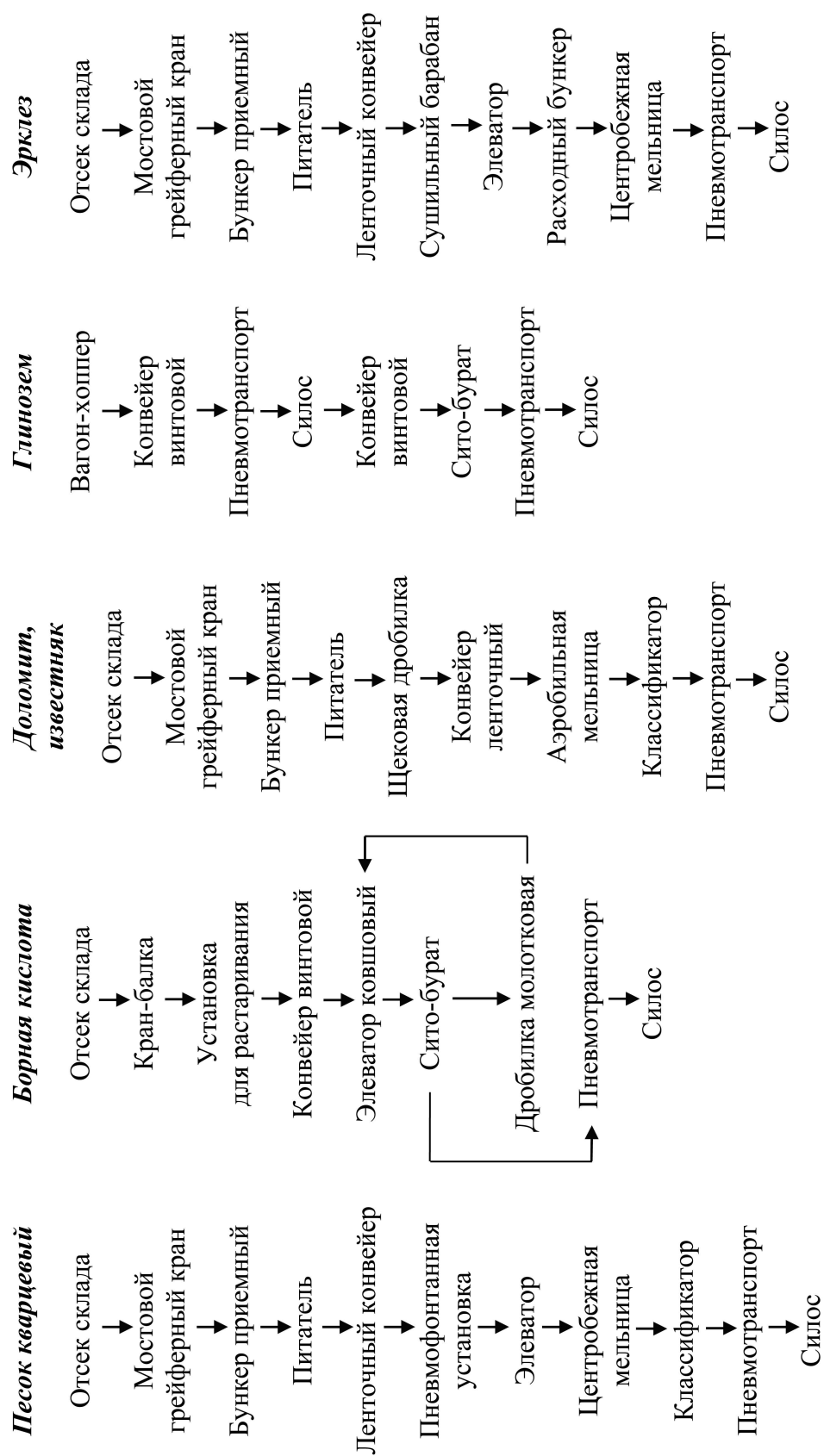


Рис. Е.3. Технологическая схема обработки основных сырьевых материалов
в производстве непрерывного стекловолокна

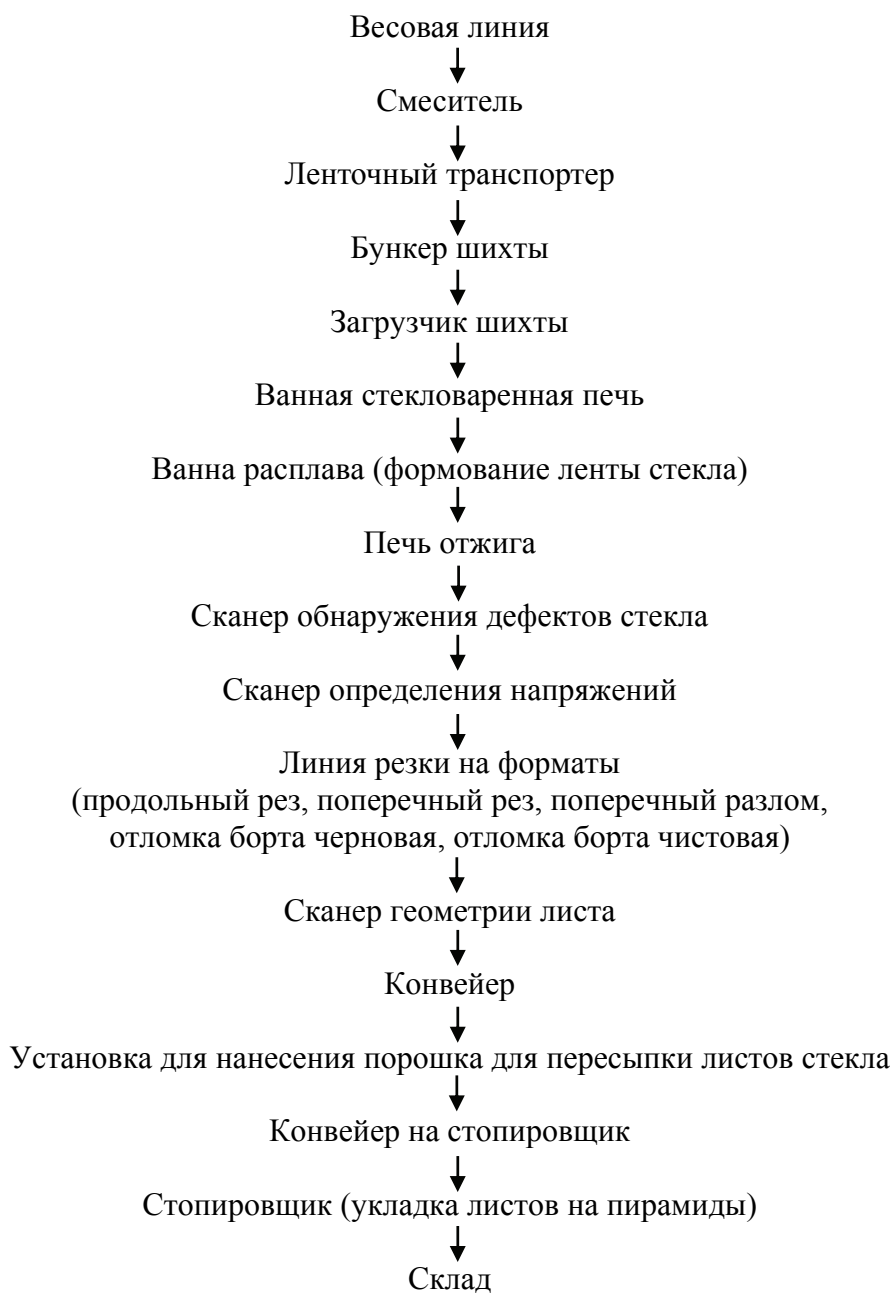


Рис. Е.4. Технологическая схема производства листового полированного стекла

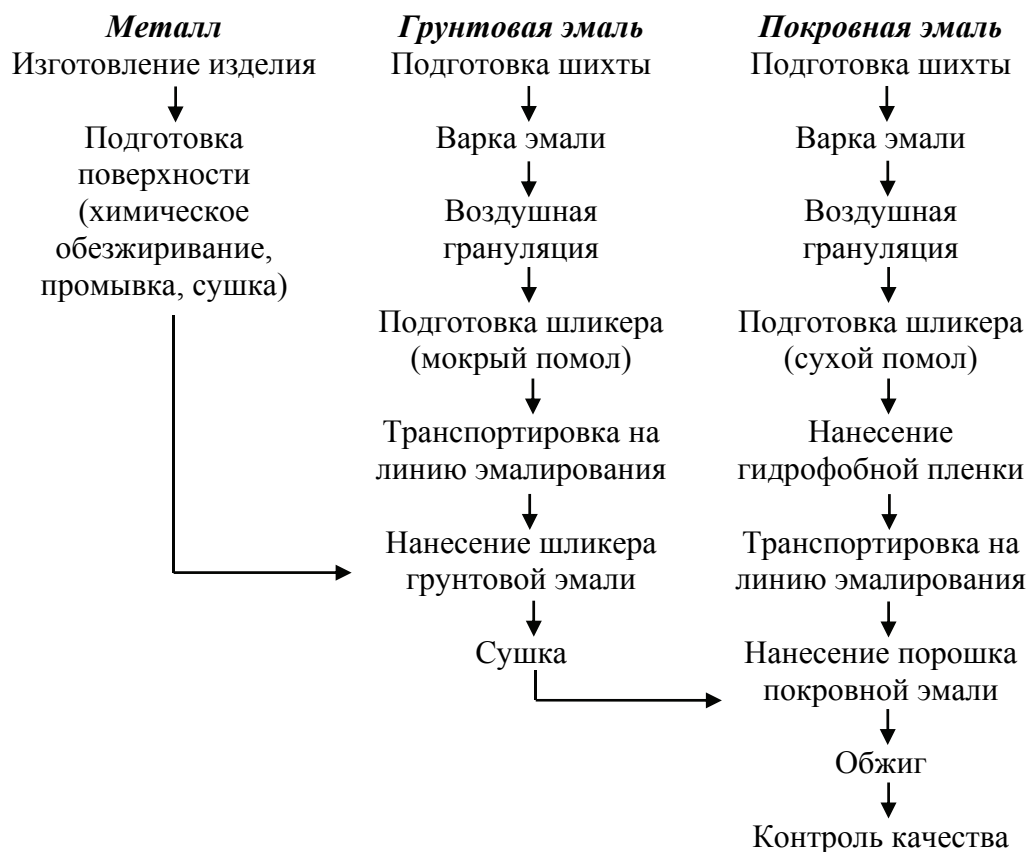


Рис. Е.5. Технологическая схема эмалирования стальных изделий по технологии 2 слоя – 1 обжиг

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Высшая температура отжига стекол различных составов

Номер состава	Содержание оксида, мас. %											Высшая температура отжига, °С
	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	PbO	ZnO	As ₂ O ₃	
1	64,50	7,00	—	11,50	—	10,00	—	7,00	—	—	—	630
2	62,43	8,90	—	6,26	8,06	0,62	0,08	13,65	—	—	—	610
3	71,00	10,10	—	—	18,60	—	—	—	—	—	0,3	610
4	73,31	8,40	—	6,14	9,38	0,65	0,07	2,05	—	—	—	588
5	74,74	10,38	—	14,22	—	0,45	0,21	—	—	—	—	581
6	68,52	10,26	—	16,22	—	2,50	2,10	—	—	—	—	570
7	73,96	9,74	—	13,54	—	2,67	0,09	—	—	—	—	562
8	74,07	7,91	—	12,72	—	5,23	0,07	—	—	—	—	560
9	72,00	1,55	0,45	7,20	10,45	—	—	8,15	—	—	0,2	560
10	73,00	7,00	2,50	14,50	—	3,00	—	—	—	—	—	560
11	66,45	5,40	—	7,85	13,70	1,50	—	1,10	—	3,8	0,2	535
12	75,00	7,52	1,64	14,84	—	9,30	0,08	—	—	—	—	524
13	82,64	0,02	—	16,98	—	0,28	0,08	—	—	—	—	522
14	66,25	17,28	—	15,89	—	0,52	0,06	—	—	—	—	496
15	59,44	—	—	12,31	—	0,42	0,06	—	27,77	—	—	446
16	31,60	—	—	—	2,85	—	—	—	65,35	—	0,2	370

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 350 с.
2. Бобкова, Н. М. Теоретические основы стеклообразования. Строение и свойства стекол / Н. М. Бобкова. – Минск: БГТУ, 2003. – 135 с.
3. Бобкова, Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов: практикум / Н. М. Бобкова, Л. Ф. Папко. – Минск: БГТУ, 2005. – 196 с.
4. Гулоян, Ю. А. Технология стекла и стеклоизделий / Ю. А. Гулоян. – Владимир: Транзит-Икс, 2003. – 480 с.
5. Гулоян, Ю. А. Физико-химические основы технологии стекла / Ю. А. Гулоян. – Владимир: Транзит-ИКС, 2008. – 736 с.
6. Коцик, И. Окрашивание стекла / И. Коцик, И. Небрженский, И. Фандерлик. – М.: Стройиздат, 1983. – 211 с.
7. Левицкий, И. А. Производство стекла и ситаллов: курсовое проектирование / И. А. Левицкий, Ю. Г. Павлюкевич, М. В. Дяденко. – Минск: БГТУ, 2016. – 174 с.
8. Матвеев, М. А. Расчеты по химии и технологии стекла: справочное пособие / М. А. Матвеев, Г. М. Матвеев, Б. Н. Френкель. – М.: Стройиздат, 1972. – 238 с.
9. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ: в 3 ч. Ч. 1 / под. ред. Ю. В. Поконова, В. И. Страхова. – СПб.: Мир и Семья: Профессионал, 2002. – 988 с.
10. Панкова, Н. А. Стекольная шихта и практика ее приготовления / Н. А. Панкова, Н. Ю. Михайленко. – М.: РХТУ, 1997. – 80 с.
11. Панкова Н. А. Теория и практика промышленного стекловарения / Н. А. Панкова, Н. Ю. Михайленко. – М.: РХТУ, 2000. – 102 с.
12. Стекло: справочник / под ред. Н. М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1973. – 488 с.
13. Терещенко, И. М. Технология листового стекла / И. М. Терещенко. – Минск: БГТУ, 2010. – 360 с.
14. Терещенко, И. М. Технология производства стеклянной тары / И. М. Терещенко. – Минск: БГТУ, 2014. – 377 с.
15. Химическая технология стекла и ситаллов / под ред. Н. М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 431 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. КЛАССИФИКАЦИЯ СТЕКОЛ.....	4
1.1. Классификация стекол по химическому составу	4
1.2. Классификация стекол по области применения.....	9
2. РАСЧЕТ ШИХТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКОЛ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	17
2.1. Выбор состава стекла и используемых сырьевых ма- териалов	17
2.2. Расчет состава шихты по заданному химическому составу стекла	25
2.2.1. Пересчет составов стекол из мольных процентов в массовые	25
2.2.2. Пересчет составов стекол из массовых процен- тов в мольные	26
2.2.3. Расчет состава шихты методом пропорций.....	27
2.2.4. Расчет состава шихты методом уравнений	30
2.2.5. Расчет состава шихты с учетом улетучивания отдельных компонентов.....	33
2.2.6. Расчет состава шихты при введении стеклобоя как сырьевого компонента.....	37
2.3. Расчет состава стекла по заданному составу шихты	39
3. РАСЧЕТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ	43
3.1. Реологические свойства.....	45
3.1.1. Вязкость.....	46
3.1.2. Расчет вязкости стекол по их химическому составу.....	51
3.1.3. Поверхностное натяжение.....	58
3.2. Теплофизические свойства.....	60
3.2.1. Теплостойкость	60
3.2.2. Теплопроводность	63
3.2.3. Коэффициент температуропроводности.....	66
3.2.4. Температурный коэффициент линейного расширения стекол	67
3.2.5. Термостойкость	73

3.3. Оптические свойства.....	76
3.3.1. Оптические постоянные стекол	76
3.3.2. Расчет оптических постоянных по методу А. А. Аппена.....	78
3.3.3. Расчет оптических постоянных по методу Л. И. Демкиной	80
3.3.4. Оптические характеристики стекол	83
3.3.5. Расчет цветности излучения, прошедшего через заданное цветное стекло	91
3.4. Механические свойства	92
3.4.1. Плотность	92
3.4.2. Прочность.....	94
3.4.3. Упругость	96
3.4.4. Хрупкость.....	100
3.4.5. Твердость.....	101
3.5. Электрофизические свойства	102
3.5.1. Определение удельного сопротивления.....	103
3.5.2. Определение диэлектрической проницаемости	106
4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ	109
4.1. Выбор и обоснование технологической схемы полу- чения стеклоизделий различного назначения.....	109
4.2. Расчет материального баланса получения стеклоиз- делий различного назначения.....	110
4.3. Расчет режимов отжига стеклоизделий	116
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	122
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	125
ПРИЛОЖЕНИЕ В	133
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	138
ПРИЛОЖЕНИЕ Д.....	140
ПРИЛОЖЕНИЕ Е	142
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж.....	147
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	148

Учебное издание

Папко Людмила Федоровна
Дяденко Михаил Васильевич

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА И СИТАЛЛОВ

Учебно-методическое пособие

Редактор *Ю. А. Юрчик*
Компьютерная верстка *Ю. А. Юрчик*
Корректор *Ю. А. Юрчик*

Подписано в печать 03.11.2017. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 8,7. Уч.-изд. л. 9,0.
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.