

небольшое количество муллита. При этом сохраняются также декоративные свойства керамических гранитов. Исследование структуры керамического черепка с использованием сканирующего микроскопа JEOL JSM-5610 LV синтетизированных масс, содержащих 5,5 % добавок, показало их идентичность. Структура черепка представлена кристаллическими образованиями преимущественно светлоцветных минералов с размером зерен 2–3 мкм. На их равномерном зернистом фоне видны темноцветные включения, равномерно распределенные на общем фоне. Их цвет темно-коричневый, до черного. Размеры данных включений составляют 1,5–2 мкм и принадлежат железосодержащим минералам. На общем фоне различимы игольчатые минералы, которые можно отнести к муллиту.

Замещение импортируемого полевого шпата вишневогорского на местные гранитные отсевы или метадиабаз позволит снизить затраты на производство керамической плитки типа «грэс». Однако среди исследуемых масс соответствие требованиям стандарта обеспечивают составы с содержанием гранитных отсеков или метадиабаз в количестве 5,5 и 11 % соответственно. Использование данных добавок не приведет к существенному изменению технологического режима получения плиток.

ВЯЗКОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $BaO-B_2O_3-La_2O_3-TiO_2-SiO_2$

Дяденко М.В. ассистент к.т.н.

Научный руководитель профессор д.т.н. И.А. Левицкий

УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)

Волоконная оптика относится к высокотехнологичным и перспективным материалам современности. Темпы роста волоконной оптики и оптоэлектроники на мировом рынке опережают все другие отрасли техники и составляют около 40 % в год.

Оптическое волокно представляет собой систему, состоящую из световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек.

Оптическое стекло в настоящее время остается основным материалом для изготовления волоконно-оптических элементов различного назначения.

В Республике Беларусь производство волоконно-оптических изделий осуществляется на ОАО «Завод «Оптик» (г. Лида). В настоящее время на предприятии при производстве жесткого оптического волокна для изготовления световедущей жилы используют стекло марки ТБФ-10, состав которого разработан в середине прошлого столетия, и в настоящее время его оптические и технологические характеристики не отвечают современным запросам. Поэтому весьма актуальной является разработка состава стекла для световедущей жилы с требуемым комплексом характеристик.

Для решения поставленной задачи выбрана область составов стекол на основе системы $BaO-La_2O_3-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$ при постоянном суммарном содержании компонентов B_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 и Nb_2O_5 , составляющем 60 %. Содержание оксидов данной системы варьировалось в следующих пределах, %: BaO 15–40; La_2O_3 0–25; TiO_2 0–25.

Выбор для исследования частного сечения многокомпонентной системы $BaO-La_2O_3-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$ с постоянными добавками ZrO_2 , Nb_2O_5 при варьировании содержания оксидов BaO , La_2O_3 и TiO_2 обусловлен их существенным влиянием на кристаллизационную способность стекол, их реологические и оптические характеристики.

Анализ доступных патентно-литературных источников в области составов и свойств стекол для производства оптического волокна выявил отсутствие систематизированных данных по исследованию лантансодержащих стекол с повышенным показателем преломления.

Получение стекол для световедущей жилы оптического волокна с требуемым показателем преломления представляется возможным на основе низкокремнеземистых

составов с содержанием SiO_2 менее 50 %, в связи с чем его количество в составах опытных стекол ограничено пределами 20–30 %.

Технология получения оптического волокна предполагает снижение температуры варки стекол для световедущей жилы за счет введения оксида бора и значительных количеств оксидов щелочноземельных металлов. Оксиды лантана и иттрия значительно повышают вязкость и температуру варки стекол, в связи с чем их содержание в составе оптических стекол, как правило, не превышает 10 % [1].

По влиянию оксида лантана на свойства стекол в литературе приведены отрывочные данные. С целью накопления научно-практического опыта синтеза и использования лантансодержащих стекол выбран достаточно широкий интервал концентраций данного компонента – от 5 до 25 %.

Синтез экспериментальных стекол осуществлялся при температуре 1270 ± 20 °С. По результатам оценки технологических свойств синтезируемых составов установлено, что стекла с повышенным содержанием оксида титана (20–25 %) включают нерастворившиеся зерна тугоплавких компонентов и заглушены при выработке.

Для обеспечения процесса качественного вытягивания волокна из трех стекол разных составов необходимо, чтобы вязкость стекол световедущей жилы и оболочек была согласована в широком интервале температур. При этом стекло для световедущей жилы оптического волокна должно быть «коротким». В данной работе под термином «короткое» будем понимать стекло, характеризующееся температурным интервалом изменения вязкости от 10^{10} до $10^{4,5}$ Па·с, равным 100–170 °С. В случае, если стекло не отвечает данному требованию, необходимо корректировать режим вытягивания оптического волокна (температуру и скорость вытягивания), в связи с чем оно приобретет иные характеристики (диаметр волокна, толщина оболочки, диаметр световода). Это в свою очередь оказывает влияние на объем передаваемой информации в волоконно-оптическом изделии.

В большинстве случаев вязкость стекол определяется в интервале перехода в стеклообразное состояние (10^8 – 10^{12} Па·с) либо в области значений вязкости 10^5 – 10^0 Па·с [2]. Для промежуточной области значений вязкости, составляющей 10^2 – 10^8 Па·с, данные малочисленны, поэтому исследование вязкости стекол в интервале значений 10^{10} – 10^4 Па·с, определяющем меру «длины» стекла, представляет научный и практический интерес.

По результатам исследования вязкостных характеристик стекол системы в указанном интервале установлено, что увеличение содержания оксида лантана за счет оксида бария в пределах 5–20 % при постоянном содержании TiO_2 приводит к смещению температурной зависимости вязкости на 30–40 °С в высокотемпературную область, что связано с преобладанием в структуре стекол более прочных связей, чем связь Ва–О. Отмечена очевидная склонность исследуемых стекол к кристаллизации при содержании La_2O_3 15–20 %, которая выражается в росте значений вязкости в интервале температур 810–910 °С.

Введение оксида титана взамен La_2O_3 в количестве 5–15 % смещает кривую вязкости стекол на 60–80 °С в область более низких температур. На температурной зависимости вязкости стекол с содержанием TiO_2 10 % и 15 % отмечено появление экстремумов в интервале температур 800–900 °С, что связано с их кристаллизацией в данном интервале.

Определено, что введение ВаО за счет TiO_2 оказывает сложное влияние на вязкость опытных стекол. Так, его введение в состав опытных стекол в количестве 20–30 % смещает температурный интервал, соответствующий вязкости 10^{10} – 10^7 Па·с, на 50–60 °С в область более высоких температур. Увеличение содержания данного оксида до 35 % обуславливает дальнейшее снижение вязкости в указанном интервале. Такой характер

влияния оксида бария на вязкость стекол проявляется в интервале значений вязкости, отвечающих пластическому состоянию. При переходе из пластического состояния в жидкое (температура свыше 800 °С) вязкость исследуемых стекол снижается с ростом содержания ВаО, что является закономерным.

Сложный характер влияния оксида бария на вязкостные характеристики исследуемых стекол обусловлен, вероятно, структурными факторами, а именно влиянием ВаО на координационное состояние ионов бора.

Изменение координационного состояния бора происходит при изменении фактора ψ , определяемого соотношением $\psi_B = (Me_2O + MeO)/B_2O_3$ (где Me_2O – оксиды щелочных, а MeO – оксиды щелочноземельных металлов).

При изменении фактора ψ от 0,63 до 1,25 на зависимостях « ψ –температуры нагрева образца» наблюдается увеличение температуры, соответствующей фиксированным значениям вязкости, что, очевидно, связано с уменьшением доли групп $[BO_3]$. Дальнейший рост фактора ψ до значений 1,45 приводит к снижению указанной температуры, что может быть связано с образованием комплексов $[BO_{4/2}]Ba$. С уменьшением вязкости опытных стекол влияние комплексов $[BO_{4/2}]Ba$ на прочность стекол становится менее заметным: уменьшение температуры, соответствующей значению $\psi=1,25$, менее выражено.

На ИК-спектрах стекол отмечены две основные полосы поглощения с максимумами при 1350–1380 cm^{-1} и 960–1000 cm^{-1} . Наблюдается некоторое смещение максимума полосы поглощения в низкочастотную область от 1383 cm^{-1} до 1347 cm^{-1} и снижение ее интенсивности. По данным [3] полосы поглощения в области 1300–1400 cm^{-1} и 713–722 cm^{-1} обусловлены наличием мостиковых связей $V_{III}-O-V_{IV}$, а максимум поглощения в области 1150–1200 cm^{-1} – наличием валентного колебания концевой группы $[V_{III}-O]$. Увеличение содержания оксида лантана от 5 % до 20 % за счет снижения содержания оксида бария приводит к смещению указанного максимума в область частот 1215–1230 cm^{-1} , что характерно для асимметричного валентного колебания мостика $V_{III}-O-V_{III}$.

Полосы поглощения в области 930–1000 cm^{-1} , согласно [4], связаны с валентными колебаниями связи $Si-O-Si$ в группах метасиликатного типа и мостика $V_{IV}-O-V_{IV}$. Для исследуемых боросиликатных стекол следует вести речь о наложении полос поглощения, обусловленных наличием тетраэдров $[SiO_4]$ и комплексов $[VO_4]Ba_{0,5}$.

Определено, что в интервале пластического состояния температура, соответствующая фиксированным значениям $lg\eta$, равным 9, 8 и 6,6, определяется главным образом содержанием в составе стекол TiO_2 и La_2O_3 .

Так, для показателей вязкости 10^9 , 10^8 и $10^{6,6}$ Па·с наблюдается нелинейная зависимость изменения температуры от состава. При этом максимальное значение температуры отмечено для стекол, содержащих 20–25 % La_2O_3 .

В области более низких показателей $lg\eta$, которые составляют 5 и 4,5, наблюдается иной характер влияния химического состава опытных стекол на температуру для фиксированных значений вязкости. В данном случае вязкость опытных стекол определяется явлениями фазового разделения. Так, для стекол, содержащих 20–25 % TiO_2 , характерна кристаллизация стекла.

Для значений вязкости 10^{10} – $10^{6,6}$ Па·с оксиды частного сечения системы $BaO-La_2O_3-B_2O_3-SiO_2-TiO_2$ по степени их влияния на рост данного показателя можно расположить в ряд $TiO_2 \rightarrow BaO \rightarrow La_2O_3$. Рост градиента вязкости с увеличением содержания оксида бария в составе опытных стекол обусловлен его влиянием на соотношения групп $[BO_3]$ и $[BO_4]$ и изменением вследствие этого степени связности структурных группировок.

Таким образом, на основе систематического изучения вязкости стекол частного сечения системы $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ в интервале значений $10^{10}\text{-}10^4$ Па с показано, что замена BaO на La_2O_3 вызывает рост показателей вязкости во всем диапазоне значений. Более существенно энергия активации вязкого течения возрастает при повышении значений до 10 % La_2O_3 . С ростом содержания BaO от 15 до 30 % происходит рост доли групп $[\text{BO}_4]$ и, соответственно, увеличение степени связности боркремнекислородного каркаса стекла. Замена TiO_2 на BaO приводит к повышению вязкости в интервале значений $10^{10}\text{-}10^5$ Па с и скорости твердения стекол.

Полученные результаты могут быть использованы промышленными предприятиями и научно-исследовательскими учреждениями, которые осуществляют производство и ведут исследования в области получения жесткого оптического волокна и волоконно-оптических элементов, с целью синтеза высокотехнологичных стекол для световедущей жилы.

Литература:

1. Полухин, В.Н. Исследование дисперсионных свойств силикатных и боросиликатных стекол, содержащих окислы редких элементов: дис. канд. техн. наук: 05.17.11 / В.Н. Полухин. – Б.м, Б.г. – 224 с.
2. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла / Дж. Шелби. – М.: Мир, 2006. – 288 с.
3. Ефимов, А.М. ИК спектры боратных стекол и их структурная интерпретация / А.М. Ефимов, Б.А. Михайлов, Т.Г. Аркатова // Физика и химия стекла. – 1979. – Т.5, № 6. – С. 692–701.
4. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры силикатов / И.И. Плюснина. – М.: МГУ, 1967. – 198 с.

РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА НАКЛАДНЫХ ХРУСТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Кленицкая Т.В. ст.гр. № 8 5-го курса ХТиТ

Научный руководитель к.т.н., доц. Терещенко И.М.

Белорусский государственный технологический университет (г. Минск)

Целью настоящей работы является решение проблемы ресурсосбережения и снижения нагрузки на окружающую среду в производстве хрустальных изделий с накладом.

Стекольный бой, образующийся на различных стадиях получения изделий из стекла, в настоящее время рассматривается как неотъемлемый компонент стекольных шихт. Чаще всего это отходы собственного производства, имеющие тот же химический состав, что и стекломасса, получаемая из шихты.

Традиционно введение обратного стеклобоя имеет целью следующее:

- снижение воздействия стекольного производства на экологическую обстановку;
- интенсификация процесса варки, поскольку на плавление боя затрачивается меньше тепла, чем на плавление шихты, в итоге может быть увеличен съём с печи;
- энергосбережение: подсчитано, что введение 10 % стеклобоя позволяет экономить 2,0–3,5 % топлива, в зависимости от состава стекла;
- сокращение расхода сырьевых материалов.

Последнее обстоятельство особенно важно для производства накладных стекол для изделий из хрусталя, поскольку в данном случае используется дефицитное дорогостоящее сырье – углекислый барий, борная кислота, поташ, сода кальцинированная, красители и др.

На кафедре технологии стекла и керамики разработан бесвинцовый состав цветного накладного стекла для декорирования хрустальных изделий, в ходе апробации