

Пеностекло. М., 1953. 8. Китайгородский И.И., Житомирская Э.З., Арчакова Р.А. и др. — "Тр. ВНИИС", 1957, вып. 37, 3—11. 9. Czerwinski Z. — "Szkło i Cera — mika", 1964, N 8, 199—201. 10. Шустер Р.Л., Ковалев Л.К. — "Изв. АН КазССР. Сер. горного дела, металлургии, строительства и стройматериалов", 1957, № 3, 54—69. 11. Патент Японии, № 9435, 3.07.61. 12. Патент Японии, № 3123, 27.05.67. 13. Патент Чехословакии, № 105364, 15.10.62. 14. Шустер Р.Л. О некоторых факторах, влияющих на процесс получения пеностекла. Канд. дис. Алма-Ата, 1954. 15. Китайгородский И.И., Бутт Л.М. — Стекло. Тр. ГИС, 1960, № 2, 3—7. 16. Демидович Б.К., Садченко Н.П. — В сб.: Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе. М., 1971, 145—147.

В.И. Пилецкий

#### ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛА

Изучению факторов, влияющих на ход и скорость процесса пенообразования при термообработке пенообразующих смесей, посвящены работы многих исследователей.

Л.К. Ковалев и Р.Л. Шустер [1, 2] установили, что скорость процесса вспенивания и свойства пеностекла в значительной мере определяются степенью спекания частиц стекла и скоростью образования ими стеклянных капсул вокруг зерен газообразователя. Выполненный анализ экспериментальных данных показал, что скорость спекания порошков стекла данного химического состава, а следовательно, и получения из них пеностекла, определяется следующими факторами: удельной поверхностью частиц исходных шихт; величиной начальной контактной поверхности, зависящей от количественного содержания в смеси частиц различных размеров; величиной среднего расстояния между поверхностями соседних зерен в смеси и температурой начала размягчения стекла. В результате изучения процесса спекания порошков с различной удельной поверхностью авторы пришли к выводу о снижении температуры их спекания с увеличением удельной поверхности, что объясняют значительным увеличением поверхности соприкосновения и малой величиной расстояния между соседними зернами.

Аналогичные выводы сделаны и З. Червинским [3], указывающим, что благодаря изменению величины удельной поверхности стекла, используемого в производстве пеностекла, можно в значительной степени управлять процессом вспенивания. В случае применения порошков стекла со значительной удельной поверхностью зерна имеют большую поверхность соприкосновения. Это вызывает большее слипание зерен, а тем самым и возникновение значительного количества ячеек, не связанных между собой.

Непременным условием, определяющим возможность вспенивания пенообразующей смеси и получения из нее качественного пеностекла, служит наличие размягченной стекломассы к моменту начала реакций газообразования. Так как одним из основных факторов, влияющих на спекание стекла, является его вязкость, то, изменяя последнее, можно достичь более раннего спекания и размягчения исходной смеси. Один из способов снижения вязкости стекла — это введение в его состав гидроксильной группы. Л. Меркер и Х. Шольце [4] установили, что снижение вязкости стекла с ростом водосодержания в наибольшей степени проявляется в низкотемпературной области. При этом снижение вязкости обуславливается разрывом связей  $\text{Si-O-Si}$  за счет внедрения в структуру стекла группы  $\text{OH}^-$ .

М.А. Безбородов также считает [5]: "флюсующая" природа ионов  $\text{OH}^-$  проявляется в том, что непрерывная силикатная сетка разрывается на отдельные крошечные силикатные островки, которые тем меньше по размеру и которых тем большее количество, чем больше присутствует ионов  $\text{OH}^-$ . Таким образом, вязкость находится в прямой зависимости от числа кислородных мостиков и в обратной — от числа ионов  $\text{OH}^-$  в расплаве.

Одновременно Х. Шольце и И. Катлер [6 - 7] указывают, что влияние водяных паров на вязкость стекла пропорционально квадратному корню парциального давления водяного пара. Поверхностное натяжение, находясь в такой же зависимости, утрачивает последнюю при увеличении температуры. Это объясняется уменьшением концентрации воды на поверхности стекла с ростом температур.

Для изучения процесса спекания и вспенивания указанных смесей была использована методика, разработанная Г.Г. Сентюриным [8], а также Р.Л. Шустер и Л.К. Ковалевым [2]. В рабочем объеме печи поддерживалась необходимая атмосфера — воздух, атмосфера чистого азота или азота с заданным

парциальным давлением водяных паров. В ходе экспериментов было изучено влияние атмосферы на процесс пенообразования смесей, приготовленных с использованием различных газообразователей. В пенообразующие смеси на основе стекла типа ВВС с удельной поверхностью  $6000 \text{ см}^2/\text{г}$  вводились 2% кокса, 2 известняка, 2 антрацита или 0,2% газовой сажи и определялся коэффициент вспенивания, равный отношению увеличения высоты образца ( $\Delta H$ ) к его первоначальной высоте  $H$  ( $K = \Delta H : H$ ).

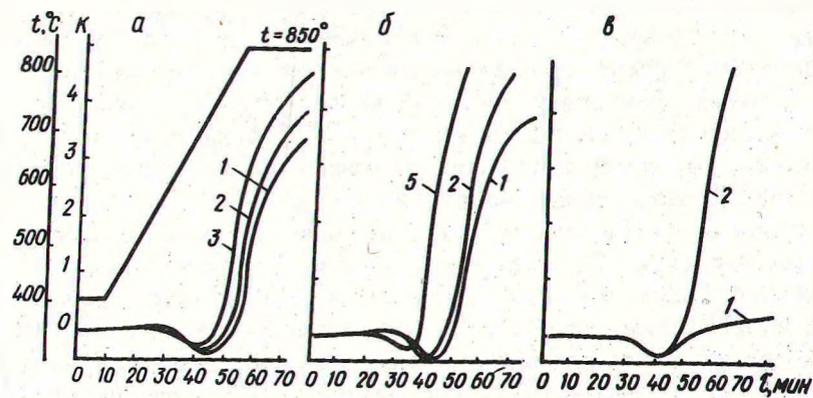


Рис. 1. Изменение коэффициента вспенивания пенообразующей смеси в зависимости от газовой среды и вида газообразователя: 1—в воздушной среде; 2—в среде азота; 3—в смеси азот+пары воды (250 мм рт. ст.); 4—то же (500 мм рт. ст.); 5—то же (750 мм рт. ст.). Газообразователи: а—кокс; б—антрацит; в—сажа.

Как видно из рис. 1, наименьшей чувствительностью к действию окислительной среды (воздуха) обладают смеси с использованием в качестве газообразователя кокса. Это связано, вероятно, с пониженной реакционной способностью кокса по сравнению с антрацитом и тем более сажой, которая в окислительной атмосфере в условиях данного эксперимента почти полностью выгорает. Известняк практически инертен к воздействию окислительной среды. Кривые вспенивания смеси с его добавками в окислительной среде соответствуют кривым вспенивания смесей с добавкой кокса в среде азота.

Газовые смеси, содержащие водяные пары и предназначенные для выяснения роли последних в процессе вспенивания (в

связи со значительным влиянием атмосферы на его кинетику), готовились на основе азота.

При введении водяных паров в состав газовой фазы наблюдается снижение температуры начала усадки пенообразующей смеси с ростом их содержания, температуры начала вспенивания и некоторое уменьшение усадки.

Если падение температуры начала усадки пенообразующей смеси можно объяснить снижением вязкости порошка стекла в атмосфере водяных паров, то последующие явления связаны, несомненно, со снижением температуры начала реакций газообразования в присутствии этих паров.

Для проверки результатов была исследована кинетика вспенивания сульфатного стекла, сваренного в газовой печи с восстановительной атмосферой, в шихту которого было введено 5% антрацита. Полученное стекло было смолото без каких-либо добавок газообразователя до удельной поверхности  $6000 \text{ см}^2/\text{г}$  и после тщательного высушивания подвергнуто термообработке. Если исходить из предположения, что для осуществления вспенивания не требуются водяные пары, то в приготовленном описанном выше способом порошке стекла имеются все компоненты, необходимые для беспрепятственного протекания процесса пенообразования, — кремнезем, сульфат натрия и углерод в коллоидальной форме.

Результаты эксперимента показывают (рис. 2), что коэффициент вспенивания такого порошка отличается незначительной величиной, а температура начала указанного процесса смещена в область более высоких температур по сравнению с традиционными углеродсодержащими газообразователями. Введение водяных паров в атмосферу печи при термообработке этого же порошка вызывает как снижение температуры начала вспенивания, так и значительное увеличение его коэффициента, что подтверждает активное участие водяных паров в ускорении реакций пенообразования.

На ход процесса вспенивания пенообразующей смеси, кроме атмосферы, могут оказывать влияние и инородные примеси. Так, Ф. Шилл [9] указывает, что инородные примеси, в частности металлическая пыль, нарушают нормальный ход вспенивания. И.И. Китайгородский и Т.Н. Кешишян [10] предполагают, что при взаимодействии железа с углеродом, находящимся в пенообразующей смеси, происходит экзотермическая реакция образования цементита.

В случае протекания такой реакции следует ожидать увеличения скорости вспенивания в результате снижения вязкости пенообразующей смеси за счет тепла реакции. Для постановки данного эксперимента в указанную смесь на основе антрацита было введено порошкообразное металлическое железо (прошедшее через сито 10 000 отв/см<sup>2</sup>) в количестве 0,05 и 0,1% и осуществлено вспенивание в воздушной среде.

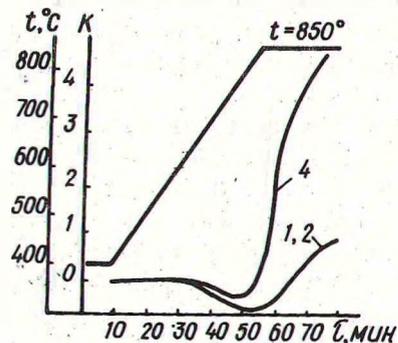


Рис. 2. Влияние газовой среды на процесс вспенивания углеродсодержащего стекла (условн. обознач. см. по рис. 1).

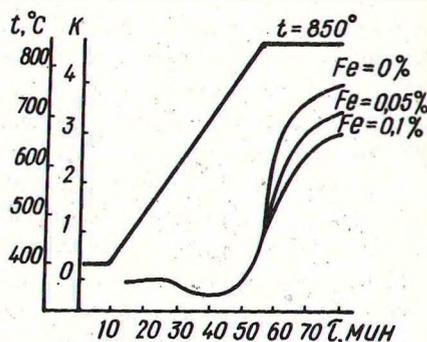


Рис. 3. Влияние добавок железа на ход процесса вспенивания.

Как показывают результаты эксперимента (рис. 3), в обоих случаях процесс замедляется по сравнению с исходной пенообразующей смесью. Это позволяет предположить, что при введении железа в пенообразующую смесь не происходит экзотермических реакций. Подобное явление подтверждается данными рентгенофазового анализа, показавшего отсутствие цементита. Добавки железа лишь увеличивают вязкость пиропластической массы.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что изменение среды, в которой происходит процесс термообработки пенообразующей смеси, вызывает изменение скорости процесса вспенивания пеностекла. Полученные результаты дополняют перечень факторов, влияющих на степень спекания частиц стекла данного химического состава и скорость образования ими стеклянных капсул вокруг зерен газообразователя, к которым относятся: удельная поверхность частиц исходных пенообразующих смесей, величина начальной контактной поверхности,

величина среднего расстояния между поверхностями соседних пор и температура начала размягчения стекла.

Изменение парциального давления водяного пара влияет не только на вязкость и поверхностное натяжение исходного стекла, но и на температуру начала реакций пенообразования. Причем увеличение указанного давления сдвигает начало процесса пенообразования в сторону более низких температур. Установленное нами влияние водяных паров на кинетику процесса пенообразования находит подтверждение в работе К. Ханке [11]. Последний при изучении влияния воды на вспенивание стекло-массы установил: образование пузырей происходит тем раньше, чем выше парциальное давление паров воды при наличии SO<sub>3</sub> в расплаве и согласуется с данными [12]. В этой работе указывается, что проведение вспенивания в атмосфере с парциальным давлением водяных паров 200 – 760 мм рт.ст. позволяет сократить продолжительность процесса.

Металлическая пыль, являющаяся наиболее распространенной инородной примесью в пенообразующей смеси, не вызывает протекания экзотермических реакций. Примеси металлического железа увеличивают вязкость смеси в процессе ее вспенивания, что согласуется с данными А. Стенли [13], установившего явление увеличения вязкости двуокиси кремния при введении частиц вольфрама. А. Стенли показал, что вязкость смеси при введении 10% вольфрама возрастает в 8000 раз по сравнению с вязкостью чистой двуокиси кремния.

Полученные результаты подтверждают значительное влияние среды на процесс вспенивания пеностекла. Это необходимо учитывать при использовании некоторых типов газообразователей, а также при проведении процесса в условиях некоторых способов непрерывного производства пеностекла, когда пенообразующая смесь подвергается воздействию атмосферы тепловых агрегатов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Ковалев Л.К., Шустер Р.Л. – "Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, строительства и стройматериалов", 1956, вып. 10, 34 – 45.
2. Шустер Р.Л., Ковалев Л.К. – "Изв. АН КазССР", 1957, вып. 3, 54 – 69.
3. Czerwiński. – "Szkło i ceramika", 1964, N8, 199 – 201.
4. Merker L., Scholze H. – "Glastechn. Ber.", 1962, 35, №1, 37 – 43.
5. Безбородов М.А. Синтез и строение силикатных стекол. Минск, 1968.
6. Scholze H. – "The Glass

Industry", 1966, т. 47, № 12, 670-675. 7. Cutler I. - "J. Am. Ceram. Soc. 1969, т. 52, № 1, 11-13. 8. Сентюрин Г. Г. - Тр. МХТИ, 1952, вып. 17, 113-117. 9. Schill F. - "Silikattechnik", 1964, № 1, 10 - 13. 10. Китайгородский И. И., Кешишян Т. П. Пеностекло. М., 1953. 11. Hanke K. - "Tonindustrie - Zeitung", 1966, № 8, 350. 12. Патент ГДР № 46335, 25.06.66. 13. Stanley A. - "Am. Ceram. Soc. Bull.", 1968, т. 47, № 6, 554 - 559.

М. Б. Ржевский

### ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ПИРОКСЕНОВЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ $\text{Eu}^{3+}$

Цинк оказывает положительное влияние на технологические, термические и химические свойства стекол [1 - 3]. Синтезированы цинксодержащие пироксеновые ситаллы [4]. Для выяснения структурной роли цинка в стеклах пироксеновых составов, полученных на основе системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ , целесообразно привлечь наряду с другими и спектрально-люминесцентный метод.

Исследовались спектры и длительность люминесценции активированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  пироксеновых стекол, в которых производилась эквимолекулярная замена  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  на  $\text{ZnO}$ .

Стекла варилась в силитовой печи при температуре  $1500^\circ\text{C}$ . Активатор вводился в виде окиси европия в количестве 1 вес. % сверх 100. Стекла подвергались термообработке в течение 2 ч при температуре  $1080^\circ\text{C}$ . Методика изучения спектров и затухания люминесценции изложена в работе [5]. Излучение стекол при одних и тех же установках спектрографа (ширина входной и выходной щели 2 мм) регистрировалось в течение 5 - 6 и 8 - 9 мс с момента прекращения возбуждения при замене  $\text{CaO}$  на  $\text{ZnO}$  и  $\text{MgO}$  на  $\text{ZnO}$  соответственно. Излучение закристаллизованных стекол фиксировалось в течение 12 - 14 мс с момента прекращения возбуждения. Причем по мере увеличения в стеклах концентрации  $\text{ZnO}$  от 6 мол. % и до полной замены  $\text{CaO}$  (15 мол. %  $\text{ZnO}$ ) или  $\text{MgO}$  (20 мол. %  $\text{ZnO}$ ) это время сокращалось до 9 - 10 мс.

Спектры люминесценции стекол в области 400 - 650 нм содержат три полосы, соответствующие 0 - 0, 0 - 1 и 0 - 2 переходом иона  $\text{Eu}^{3+}$  с уровня  $^5\text{D}_0$  на уровни  $^7\text{F}_{0,1,2}$ . Уве-