

роких полос примесного поглощения свидетельствует о том, что трехвалентный шестикоординированный титан нужно считать лишь из нескольких комплексов, ответственных за поглощение в данной области частот, спектры которых перекрываются, образуя размытую полосу.

### Л и т е р а т у р а

1. Гуревич В.М. Электропроводность сегнетоэлектриков. М., 1969, с. 345. 2. Глебов Л.Б., Попова Л.Б., Толстой М.Н. О спектре собственного поглощения в простых силикатных стеклах. ОМП, 1975, 4, 38, 24. 3. Цехомский В.А. Полупроводниковые стекла на основе окислов железа и титана. Автореф. канд. дис. Л., 1966. 4. Варшал Б.Г., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимические аспекты ликвационных явлений в трехкомпонентных титаносиликатных системах. Тез. докл. II Всесоюз. симпозиума по ликвационным явлениям в стеклах. Л., 1973, с. 66. 5. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974, с. 251.

УДК 666.1:535.34

С.Г.Ковчур, А.П.Гайдук, А.И.Ольшанский

### СПЕКТРАЛЬНО-АБСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНО-НЕОДИМОВЫХ СТЕКОЛ

Окислы редкоземельных элементов находят все более широкое применение в стекольной промышленности. Однако вопросы использования  $TiO_2$  в сочетании с  $Nd_2O_3$  как активаторов изучены мало.

В настоящей работе исследовано влияние композиционного сочетания активаторов  $TiO_2$  и  $Na_2O_3$  в различных соотношениях на спектры поглощения свинцовокалиевосиликатных, мало-свинцовых и натриевокальциевосиликатных стекол. Данные по исходным составам стекол для исследования концентрации активаторов, а также по синтезу физико-химических свойств малосвинцовых стекол приведены в [1-4]. Силикатные стекла двуокисью титана по существу не окрашиваются [5-7]. Последнее значительно повышает светопреломление стекол, что дает возможность получать бессвинцовые хрустали [8].

Рядом исследователей установлено: титановые стекла, содержащие ион  $Ti^{4+}$ , могут быть бесцветными, так как в сили-

катных стеклах нелегко восстановить  $TiO_2$  или  $Ti^{4+}$  в  $Ti^{3+}$ . Ион  $Ti^{4+}$  оказывает значительное сопротивление восстановлению, когда он присутствует в системе как решеткообразователь. В боросиликатных же стеклах, и особенно в фосфатных, легко получить интенсивный фиолетовый цвет трехвалентного титана.

Результаты проведенного нами изучения спектрального светопропускания в видимой части спектра калиевосвинцовосиликатных, малосвинцовых и натриевокальциевосиликатных стекол, в которых  $SiO_2$  замещена на  $TiO_2$  в количестве 3–8%, показаны на рис. 1. Поглощение света у титановых стекол происходит по всему спектру почти одинаково. Характерным для них является полное отсутствие максимумов поглощения в диапазоне длин волн 500–750 нм. Получена серия бесцветных стекол, так как титан в стеклах 1/1 – 9/1 находится в виде решеткообразующего иона  $Ti^{4+}$ . Следовательно, двуокись титана вне сочетания с другими молекулярными красителями не вызывает в исследованных стеклах красящего действия и применение ее в этом случае нерационально. Однако титан может использоваться для окрашивания стекла в сочетании с другими колорантами.

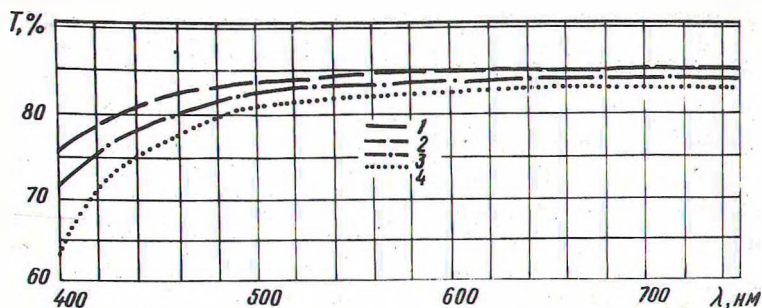


Рис. 1. Кривые пропускания свинцовокальциевосиликатного стекла, содержащего двуокиси титана: 1 — исходное; 2 — 3%  $TiO_2$ ; 3 — 5%  $TiO_2$  и 4 — 8%  $TiO_2$ .

Кривые спектральной абсорбации чистых неодимовых стекол на основе свинцовокальциевосиликатного стекла приведены на рис. 2.

Результаты изучения спектрально-абсорбционных свойств свинцовокальциевосиликатных стекол, активированных  $TiO_2$  взамен  $SiO_2$  в количестве 3,5 и 8% в композиционном сочетании от 1 до 4 г на 100 г стекла, отражены на рис. 3. Из рисунка видно, что кривые поглощения в видимой части спектра

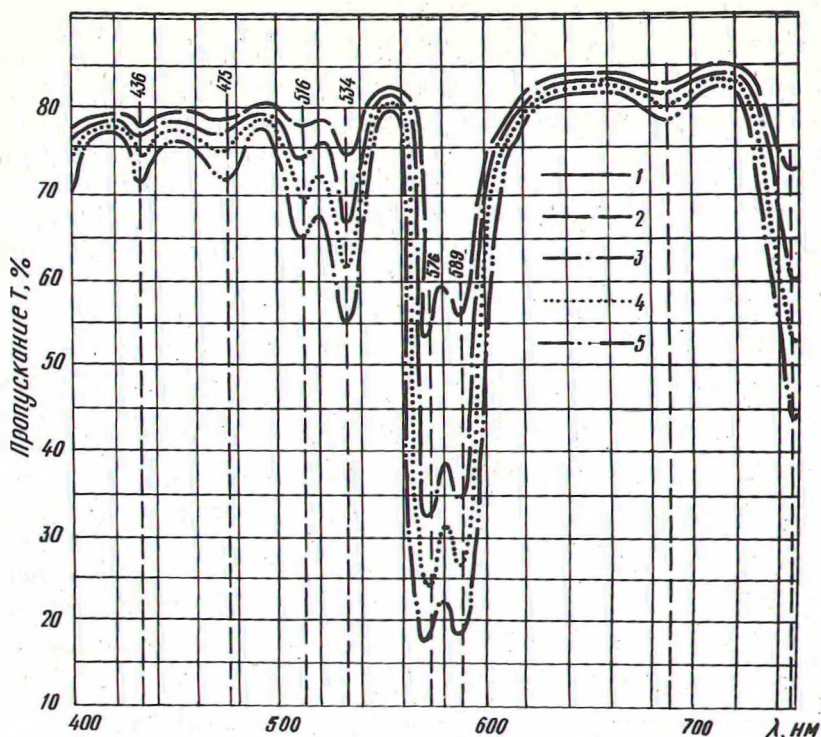


Рис. 2. Кривые пропускания свинцовокалиевосиликатного стекла, содержащего окись неодима: 1 — исходное; 2 — 1 г  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ; 3 — 2 г  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ; 4 — 3 г  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и 5 — 4 г  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

для всех опытных стекол имеют полосы поглощения, характерные для чистых неодимовых стекол. При постоянном количестве  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  повышение содержания  $\text{TiO}_2$  взамен  $\text{SiO}_2$  приводит лишь к равномерному увеличению поглощения во всей видимой части спектра. Повышение светопоглощения стекла при введении в него 3%  $\text{TiO}_2$  вместо  $\text{SiO}_2$  в области максимумов полос поглощения по всему видимому спектру составляет 4,9–11%. Дальнейшее возрастание концентрации  $\text{TiO}_2$  до 5 и 8% при том же содержании окиси неодима вызывает увеличение поглощения на 2,4–5,8% в диапазоне длин волн 400 – 750 нм.

Анализ опытных данных показывает, что с изменением концентрации  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  не происходит изменения характера спектрально-абсорбционных кривых титано-неодимовых стекол. Для всех стекол изучаемой серии не наблюдается сдвигов максимумов. Характер кривых спектральной абсорбции всех титано-



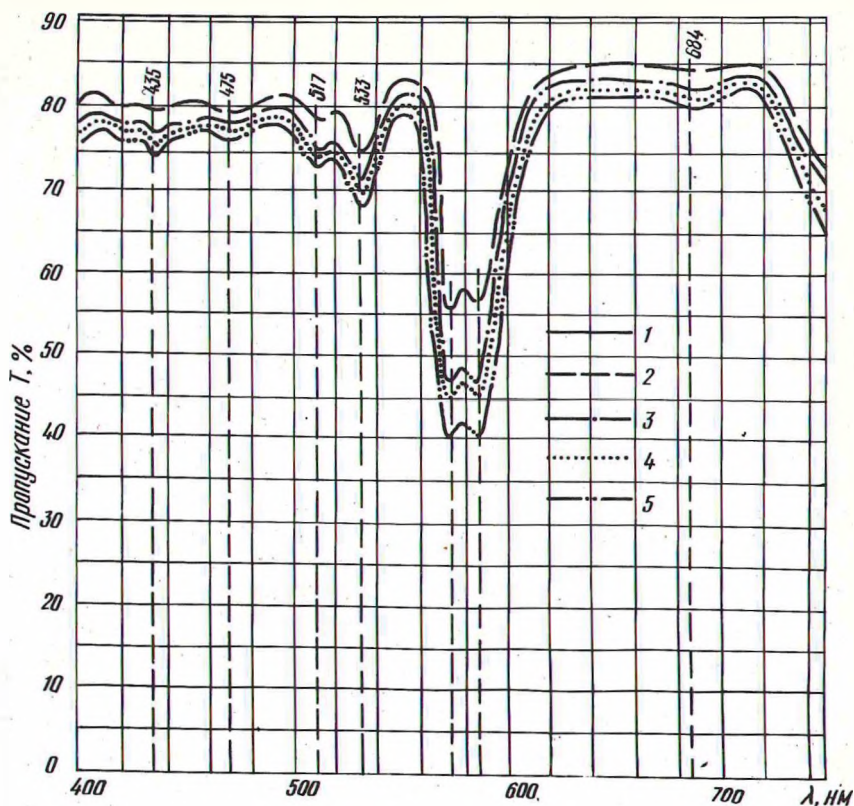


Рис. 3. Кривые пропускания свинцовокалиевосиликатного стекла, содержащего 1 г  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ : 1 — исходное; 2 — 1 г  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ; 3 — 1 г  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  + 3%  $\text{TiO}_2$ ; 4 — 1 г  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  + 5%  $\text{TiO}_2$  и 5 — 1 г  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  + 8%  $\text{TiO}_2$ .

неодимовых стекол соответствует кривым пропускания чистых неодимовых стекол. Для них так же, как и для стекол, активированных неодимом, присуще селективное поглощение света с узкой и интенсивной полосой, которая находится в области 575–590 нм и разделяет видимый спектр на две части. Кроме того, имеется менее интенсивная полоса поглощения с максимумами в области длин волн 514–517 и 531–533 нм.

Проведенные нами спектральные исследования кривых пропускания калиевосвинцовосиликатных, малосвинцовых и натриевокальциевосиликатных стекол, активированных окисью неодима в присутствии  $\text{TiO}_2$ , выявляют полнейшую индифферентность окраски, присущей  $\text{Nd}^{3+}$ . Окись титана не оказывает никакого (свойственного ему в случае сочетания с рядом молекулярных

Таблица 1. Цветовые характеристики титано-неодимовых

Номер стекла	Активаторы	Количество, г/100 г стекла	Цветовые
			х
1/6	$\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	3 + 1	0,338
3/6	$\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	8 + 1	0,336
10/6	$\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	3 + 2	0,330
11/6	$\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	5 + 2	0,331
12/6	$\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	8 + 2	0,328
19/6	$\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	3 + 3	0,329
21/6	$\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	8 + 3	0,336
28/6	$\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	3 + 4	0,290
30/6	$\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	8 + 4	0,315
1/1	$\text{TiO}_2 -$	3	0,351
3/1	$\text{TiO}_2$	8	0,356
9/1	$\text{TiO}_2$	8	0,351
10/1	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	1	0,324
12/1	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	3	0,327
13/1	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	4	0,315

колорантов) влияния на окрашивающее действие иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Эти факты являются подтверждением того, что титан в указанных стеклах находится в виде сеткообразующего иона  $\text{Ti}^{4+}$ , а спектры поглощения стекол, активированных  $\text{Nd}^{3+}$ , изменяются вследствие энергетических переходов экранированных орбитальных электронов 4f—подуровня — специфического явления для редкоземельных элементов (в данном случае — для неодима).

На основании спектрально-абсорбционных кривых изучаемых стекол нами рассчитаны их цветовые характеристики (табл. 1).

Анализируя данные таблицы, можно сделать вывод, что на основе калиевосвинцовосиликатных стекол с использованием в качестве колорантов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  с пропорциональной молярной заменой  $\text{SiO}_2$  на двуокись титана получена гамма различно окрашенных стекол своеобразных цветов. Характерным

координаты		Чистота цветов	Цветовой тон, $\lambda$ , нм	Цвет стекла
y	z			
0,336	0,326	2,0	470	Синий
0,338	0,326	1,9	479,8	—"
0,360	0,310	6,4	504	Сине-зеле- ный
0,364	0,305	9,0	510,1	Зеленый
0,384	0,288	16,0	519,0	—"
0,361	0,310	9,0	505,0	—"
0,380	0,284	15,0	528,0	—"
0,318	0,392	12,0	483,0	Синий
0,312	0,373	5,0	474,0	—"
0,351	0,298	-	-	—"
0,352	0,297	-	-	-
0,354	0,295	-	-	-
0,334	0,343	4,4	428,3	Голубой
0,329	0,344	6,1	478	—"
0,329	0,356	7,9	482,6	—"

является то, что цветовые характеристики этих стекол изменяются в весьма широком диапазоне — в зависимости не только от концентраций двуокиси титана и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , но и от исходного состава стекла.

Для этих стекол также присуще значительное увеличение чистоты цвета с увеличением концентрации  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (см. табл. 1). Аналогичные действия оказывает сочетание  $\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$  на малосвинцовые и натриевокальциевосиликатные стекла.

Применение  $\text{TiO}_2$  в композиционном сочетании с окисью неодима для активирования разного состава не вызывает никаких затруднений при их варке.

Титано-неодимовые стекла внедрены на Борисовском стекольном заводе им. Дзержинского для массового производства.

## Л и т е р а т у р а

1. Ковчур С.Г. - Стекло и керамика, 1963, № 5, с. 31.
2. Ковчур С.Г., Гайдук А.П. Промышленность Белоруссии, 1971, № 7, с. 76.
3. Ковчур С.Г., Гайдук А.П. - Стекло и керамика, 1972, № 6, с. 19.
4. Ковчур С.Г., Гайдук А.П. Тр. ГИСа - В сб.: Стекло, 1973, 2 (146), 80.
5. Weyer W. Coloured glasses Sheffield, 1954.
6. Sheen A.R., Turner W.J. J. Soc. Glass. Tech. 7, 187-205. 1924.
7. Herimhof A. Liebig's Ann. Chem. 353, 144-146, 1907.
8. Качан И.С. Изучение некоторых свойств титаноциркониевых стекол. Автореф.канд.дис. Минск, 1957.

УДК 666.1.038-52

А.И.Трушков, И.С.Любимов, Г.М.Бартенев,  
Н.Н.Барабанов, А.Ф.Ковальчук

### АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ОТЖИГА ЛИСТОВОГО СТЕКЛА

Известно [1], что для автоматизированной системы управления технологическим процессом (АСУТП), как правило, необходимы динамические модели. В случае же установившегося процесса в инерционном агрегате, в котором основные параметры режима работы длительное время остаются неизменными, может быть использована и статическая модель.

Нами получена статистическая математическая модель процесса отжига с использованием планирования экспериментов [2] [4], описывающая статические режимы процесса отжига в исследованных интервалах изменения независимых переменных:  $X_1$  - толщины лент стекла (3+5 мм);  $X_2$  - времени выдержки при высшей температуре отжига (0+6 мин);  $X_3$  - времени охлаждения от высшей до низшей температуры отжига (3+13 мин);  $X_4$  - высшей температуры отжига (450+600 °C);  $X_5$  - низшей температуры отжига (300+450 °C);  $X_6$  - времени охлаждения от низшей до конечной температуры отжига (1+8 мин);  $X_7$  - времени предварительного охлаждения от температуры выработки до  $X_4$  (3+7 мин).

За функцию отклика "Y" принята величина остаточных торцевых напряжений.

Активный эксперимент проведен на полуавтоматическом нагревательном полярископе-поляриметре [3] согласно плану Бокса-Бенкина при  $K = 7$  [5]. В результате проведенных рас-