

Ахметов Н.С. Неорганическая химия. - М., 1975. - 469 с.
8. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы /Пер. с англ. - М., 1970. - 312 с.

УДК 666.11.01:535.6

А.К.Синеви́ч, зам.гл.технол. с./з. "Неман",
Н.М.Бобкова, докт.техн.наук, профессор,
В.И.Руса́к, канд.техн.наук, ст.науч.сотр. (БТИ)

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СУЛЬФОСЕЛЕНОКАДМИЕВЫХ СТЕКЛАХ

Первые сведения о присутствии в стеклах этого типа кристаллических включений в виде красных и желтых визуально наблюдаемых частиц шестиугольной пластинчатой формы опубликованы А.Н.Даува́льтером [1]. Они выкристаллизовывались в малощелочных цинкборосиликатных стеклах после выдержки расплава при 1050°C в течение 2 ч. Автор считал их продуктом раздельной кристаллизации и аномального роста сульфида и селенида кадмия, которым и приписывал роль окрашивающих центров. Принимая во внимание, что полиморфные разновидности соединений CdS , CdSe , Se , ZnS , S , ZnSe кристаллизуются в гексагональной сингонии в виде гексагонально-призматических пластинок и что цвет частиц характерен для соединений Cd , Se , S , можно, с некоторыми допущениями, согласиться с автором, что наблюдаемые им частицы являлись аномально разросшимися центрами окрашивания сульфоселенокадмиевого стекла.

По природе окрашивающих центров в сульфоселенокадмиевых стеклах проводились также работы и в последующем [2-5], однако выводы из них разноречивы. Поскольку природа центров окраски однозначно не установлена до сих пор, представляется рациональным подойти к решению этого вопроса путем изучения условий образования и природы кристаллических включений в нем (отдельных, аномально разросшихся центров окраски).

Целью данного исследования явилось определение условий образования кристаллических включений. Изучалось влияние температурно-временных параметров синтеза стекла, концентрации, типа красителей, а также термообработки на количество и размер частиц. Исследования проводились на стекле состава (в мас. %) 69 SiO_2 ; 2,5 B_2O_3 ; 12 ZnO ; 3,8 K_2O ; 12,7 Na_2O . Красители варьировались в пределах: CdS : 1,4-1,8; Se 0,4-0,65; CdCO_3 0-2,7 (в кг сверх 100% на 100 кг стекла).

Наблюдения проводились на стеклах, сваренных в ванной проточной печи непрерывного действия с разделенными варочной и выработочной зонами, в производственных условиях стеклозавода "Неман".

Емкость по стекломассе варочной зоны равнялась 0,85 т, выработочной — 0,15 т. Постоянный суточный съем составил 0,25 т. Конструкция печи исключала контакт факела со стекломассой, теплопередача осуществлялась за счет излучения свода и стен пламенного пространства.

Образцы для микроскопического исследования изготавливались путем раздувания шаров и отливки расплава на металлическую плиту с последующим отжигом в лере при 560°C . Исследования проводились поэтапно при смене одного из изучаемых параметров.

Изучение влияния температуры варки ($t_{\text{в}}$) проводилось на стекле исходного состава с количеством красителей по синтезу (в кг на 100 кг стекла): CdS 1,6; Se 0,6; CdCO_3 0,3. Первые пробы относятся к $t_{\text{в}} = 1270^{\circ}\text{C}$, выработки $t_{\text{вр}} = 1160^{\circ}\text{C}$.

В расплаве стекла, извлеченного из выработочной зоны, визуально наблюдаются неоднородности в виде блестящих частиц. Остывшее стекло в отраженном свете напоминает авантюрин. В образцах стекла при 160-кратном увеличении наблюдается значительное количество кристаллов шестиугольной пластинчатой формы красного цвета с $n_{\text{D}} > n_{\text{D}}$ стекла. Размеры их различны: от неразрешенных в микроскопе до 42 мкм. На рис. 1 приведен микроскопический снимок стекла.

При неизменных режимах варки и выработки кристаллы наблюдались в стекле в течение 30 сут. После повышения ($t_{\text{в}}$) до 1300°C кристаллы наблюдались в стекле в постепенно убывающем количестве еще 4 сут, лишь мелкие единичные кристаллы — на 5-е сутки, в дальнейшем — не наблюдались совсем. Одновременно цвет стекла изменялся от темно-красного до бледно-желтого. Ежедневные наблюдения в течение 14 сут показали полное отсутствие кристаллов в стекле. С целью улучшения цвета стеклоизделий $t_{\text{в}}$ снизили до прежнего уровня — 1270°C . Через 4 сут (время обмена стекломассы в печи) восстановился прежний красный цвет стекла и одновременно появились кристаллические включения в примерно прежнем количестве и размерах. Дальнейшее снижение $t_{\text{в}}$ до 1240°C приводило к увеличению числа и размеров кристаллических включений и повышению оптической плотности стекла. Подобная зависимость установлена для всех исследованных концентраций красителей.

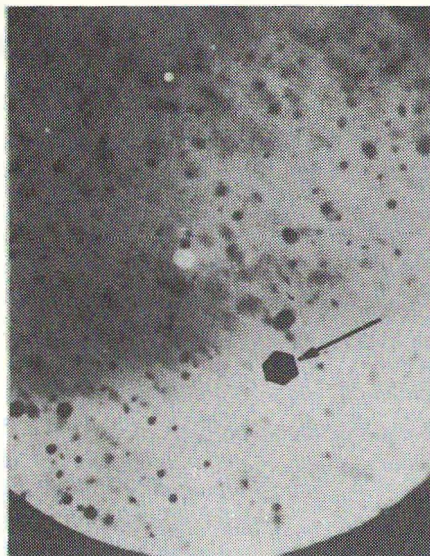


Рис. 1. Микрофотография сульфоселенокадмиевого стекла, окрашенного CdS - 1,6; Se - 0,6; CdCO₃ - 0,3 кг на 100 кг стекла при $t_{\text{в}} = 1270^{\circ}\text{C}$. Увеличение 160*.

Изучение влияние температуры выработки проводилось в интервале $1120-1180^{\circ}\text{C}$. Выявлено, что в указанных пределах $t_{\text{в}}$ не влияет на количество и размер кристаллических включений. Они наблюдались в стеклах, сваренных при $1250-1270^{\circ}\text{C}$, как при нижнем, так и при верхнем пределе $t_{\text{вр}}$ и не наблюдались в стеклах, сваренных при $t_{\text{в}} = 1300^{\circ}\text{C}$. Время выдержки сваренной стекломассы в зоне выработки в наших исследованиях изменялось от 4 до 15 ч. Установлено, что при $t_{\text{в}} = 1300^{\circ}\text{C}$ и количестве CdS 1,6-1,8 кг и Se 0,5-0,6 кг на 100 кг стекла кристаллы образуются в нем за 5-15 ч, но если время пребывания при $t_{\text{вр}}$ менее 5 часов, кристаллических включений

нет. Кристаллы не наблюдались и в стеклах, сваренных при $t_{\text{в}} > 1300^{\circ}\text{C}$ во всем временном интервале выработки.

Очередной этап наблюдений связан с изучением влияния количества вводимых с шихтой красителей при $t_{\text{в}} = 1270^{\circ}\text{C}$ и $t_{\text{вр}} = 1180^{\circ}\text{C}$. Первоначальное количество красителей по синтезу (в кг на 100 кг стекла): CdS - 1,4; Se - 0,4; CdCO₃ - 0,3. В стекле наблюдались единичные мелкие кристаллы. Увеличение CdS до 1,6, Se - до 0,6, CdCO₃ - до 0,5 кг приводило к увеличению числа и размера кристаллических частиц, а при CdS - 1,8 кг, Se - 0,65 кг и CdCO₃ - 0,6 кг на 100 кг стекла кристаллы наблюдались даже при $t_{\text{в}} = 1300^{\circ}\text{C}$.

Изучая влияние типа красителей на размер кристаллических частиц, мы вводили с шихтой 2,7 кг CdCO₃, 0,45 кг Se и 0,45 кг S на 100 кг стекла. При $t_{\text{в}} = 1270^{\circ}\text{C}$, наряду с вышеописанными кристаллами, в стекле наблюдались черные точки размером до 0,5-0,6 мм. На рис. 1 стрелкой указан участок такого стекла.

Снижение CdCO₃ до 2,2 кг, Se до 0,4 и S до 0,4 кг на 100 кг стекла привело к исчезновению черных точек, но шестигугольные кристаллические частицы присутствовали в значительных количествах.

Научение влияния соотношения шихта - стеклорой показало, что увеличение количества боя при прочих равных условиях привело к уменьшению количества кристаллических включений, а наварка стекломассы только из боя - к полному их исчезновению.

Некоторые исследователи [2, 3] связывают изменение цвета сульфоселенокадмиевых стекол в процессе термообработки со структурными преобразованиями красящих центров, другие [5] - оставляют этот вопрос открытым. Подвергая стекла с кристаллическими включениями термообработке в интервале 550-800°C, мы установили независимость количества и размера их от температуры повторного нагрева. Даже остывшие на воздухе образцы содержали примерно такое же количество частиц, как и доведенные повторным нагревом до состояния размягчения. Цвет стекла-матрицы в то же время менялся от оранжевого - для остывших на воздухе образцов до темно-красного - для термообработанных.

Обобщая результаты вышеизложенных наблюдений, можно констатировать факт, что условием ускоренного роста отдельных кристаллических центров окраски сульфоселенокадмиевых стекол являются низкая температура варки, высокая концентрация красителей и длительная выдержка расплава при температурах выработки (1120-1180°). Низкая температура варки как основное условие образования кристаллических включений позволяет выдвинуть два предположения относительно зарождения центров окраски:

1. Кристаллизация красителей начинается на реликтовых зернах кварца, которых тем больше остается в стекле, чем ниже температура варки.

2. При низких t_B в стекле сохраняется большее количество красителей, а образование центров окраски происходит за счет агрегации молекул красителей.

Л и т е р а т у р а

1. Даувальтер А.Н. Кристаллизация красителей в Se-рубине. - Керамика и стекло, 1935, № 5, с. 30-34.
2. Бужонский Н.М., Емельянова Н.И. О структурных изменениях красящих центров в стеклах, окрашенных соединениями Cd, Se и S в процессе наводки. - Оптико-механическая промышленность, 1966, № 2, с. 25-28.
3. Малышева Л.Н., Рашина Е.П., Макова И.М. Процессы окраски и глушения сульфоселениднокадмиевых стекол. - В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов. Ярославль, 1976, вып.

5, с. 88-94. 4. Окрашивающие центры в силикатных стеклах, содержащих добавки соединений S, Se и Cd / С.М.Бреховских, Д.Г.Галимов, Ю.П.Никонов и др. - Физика и химия стекла, 1980, т. 6, № 3, с. 326-331. 5. Rooksly H.P. The colour of selenium ruby glasses. - J.Soc. Glass Technol., 1932, v. 16, N 63, p. 171-174.

УДК 666.117.3

Н.Н.Ермоленко, докт.техн.наук, профессор,
Е.Ф.Карпович, канд.техн.наук, ст.науч.сотр.,
А.М.Науменко, мл. науч. сотр. (БПИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БЕСЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ИКС

Для синтеза стекол с низким температурным коэффициентом линейного расширения и высокой температурой начала размягчения нами исследовалась система $MgO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-Ga_2O_3-SiO_2$, в которой ранее были изучены стеклообразование, кристаллизационная способность физико-химические свойства, рассчитаны фактор связанности и средняя сила связанности структурного каркаса стекла и установлена математическая зависимость между этими параметрами и свойствами исследуемых стекол [1-2], а также разработаны практические составы стекол с $TKLP=21,5-30 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ и температурой начала размягчения 845-940°C.

Целью ИК-спектроскопического исследования стекол данной системы явилось изучение структуры стекол, выявление влияния их состава на формирование и изменение структуры.

В качестве сырьевых материалов при синтезе исследуемых стекол применялись обогащенный кварцевый песок и химические реактивы марки "ч." и "ч.д.а.". Экспериментальные стекла получали плавлением шихты в корундизовых тиглях емкостью 0,1 л в газовой пламенной печи. Максимальная температура варки 1600°C. Время выдержки при максимальной температуре 4 ч. ИК-спектры снимались на автоматическом спектрофотометре UR-20 в области 400-1700 см⁻¹ на образцах, полученных методом таблетирования. Химические составы исследованных стекол показаны в табл. 1.

В ИК-спектрах опытных стекол (рис. 1 и 2) наблюдаются интенсивная полоса поглощения в области 900-1200 см⁻¹ с основным максимумом 1080-1100 см⁻¹, полоса поглощения в области 1400-1450 см⁻¹, слабо выраженные полосы в обла-