

the American Ceramic Society, 1948, v. 31, N 4, p. 105—114. 4. Р о у с о н Г. Неорганические стеклообразующие системы. — М., 1970, с. 312. 5. Я х к и н д А.К. Физико-химические свойства и структура щелочно-теллуридных стекол. — В кн.: Стеклообразное состояние: Тр. V Всесоюзн. совещ. Л., 1971. с. 100—103. 6. Вопросы синтеза бесщелочных силикатных стекол для приборов электронной техники/ Н.Н. Ермоленко, Э.Ф. Манченко, В.И. Шамкалович и др. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1979, вып. 8, с. 41—45. 7. S t a n w o r t h I.E. Physical Properties of Glass Clarendon Press. — Oxford, 1950 (Цит. по кн.: Р о у с о н Г. Неорганические стеклообразующие системы. — М., 1970, с. 312.).

УДК 666.01

Н.Н. ЕРМОЛЕНКО, д-р техн.наук,  
Е.Ф. КАРПОВИЧ,  
Э.Ф. МАНЧЕНКО, канд-ты техн.наук,  
Н.Г. САЕВИЧ, Е.Ф. СИДОРОВИЧ (БПИ)

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ МАЛЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ОСВЕТЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКЛА

Одной из важных задач научно-технического прогресса является разработка и внедрение новых составов стекол на основе недорогих и недефицитных сырьевых материалов, исключающих применение всевозможных токсичных соединений, которые загрязняют окружающую среду и ухудшают условия труда обслуживающего персонала.

В связи с вышеизложенным перед нами была поставлена задача по разработке безмышьяковистого состава стекла для светорассеивателей с использованием в качестве осветлителя вместо оксида мышьяка других рациональных нетоксичных и недефицитных веществ. В качестве осветлителей нами были изучены аммонийные соли,  $\text{NaCl}$  и  $\text{CeO}_2$ .

Анализ литературы по применению некоторых активных добавок в роли осветлителей показал, что хлорид натрия интенсифицирует процессы силикато- и стеклообразования за счет образования легкоплавких эвтектик при низких температурах (600—650 °С), способствующих более энергичному протеканию гетерофазных реакций [1—5]. При этом происходят ускорение процессов осветления стекломассы и снижение вязкости, обеспечивающей получение более однородного стекла. Аммонийные соли, такие, как  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , разлагаются с выделением большого количества газов либо испаряются и тем самым способствуют удалению мошки из стекла [6—8]. Степень провара и гомогенизации стекломассы при этом значительно улучшается, снижается вязкость стекломассы, что способствует ускорению процесса осветления. Оксид церия также способствует интенсификации процесса осветления и хорошей гомогенизации при более высоких температурах [9].

Изучение влияния указанных добавок на процесс осветления промышленного натриево-кальциевого стекла в мас. дол., % ( $\text{SiO}_2$  — 71,9;  $\text{CaO}$  — 9,8;  $\text{MgO}$  — 1,9;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 1,6;  $\text{NaNO}_3$  — 2,0;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — 0,2;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — 12,6;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,336 сверх 100) осуществлялся следующим образом.

Добавки вводились в количествах от десятых долей до 4,5 мас. дол., % на 100 мас. дол., % стекла. В общей сложности было изучено 9 серий, включающих 160 составов стекол. Основные компоненты исходных и опытных стекол вводились следующими сырьевыми материалами:  $\text{SiO}_2$  — кварцевым песком;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — глиноземом,  $\text{MgO}$  — доломитом;  $\text{CaO}$  — доломитом и мелом;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 12,6 % — содой кальцинированной, 0,2 % — сульфатом натрия и 2,0 % — селитрой натриевой. Состав исходного стекла не содержал оксида мышьяка. Опытные безмышьяковистые стекла, а также исходное промышленное стекло проходили все технологические операции в одинаковых лабораторных условиях. Стекла варились в газовой печи при максимальной температуре 1400 ° в течение 1,5 ч.

Оценка качества осветления опытных стекол осуществлялась в сравнении с исходным промышленным. Опытные данные показали, что к числу наиболее эффективных осветлителей могут быть отнесены  $\text{NaCl}$  и  $\text{CeO}_2$ . Более детальное их изучение, в частности влияния различных количеств  $\text{NaCl}$  на процесс осветления исходного стекла, подтвердило, что оптимальной концентрацией хлористого натрия является содержание его в составах опытных стекол 0,5 мас. дол., % на 100 мас. дол., % основного стекла.

Введение комбинированных добавок  $\text{NaCl} + \text{CeO}_2$  с постоянным содержанием  $\text{NaCl}$  (0,5 мас. дол., %) и переменным  $\text{CeO}_2$  (от 0,2 до 3 мас. дол., %) на один исходный состав, а затем на ряд переменных составов с применением соотношения между содой и сульфатом способствует некоторому повышению осветляемости стекломассы. Одновременно с достижением эффекта осветления появляется желтое окрашивание стекла, интенсивность которого возрастает с увеличением содержания  $\text{CeO}_2$  до 3 мас. дол., %.

Таким образом, в результате проведенного изучения влияния добавок на процесс осветления исходного стекла выявлены наиболее рациональные добавки и определены их оптимальные количества.

Установлено, что введение 0,5 мас. дол., %  $\text{NaCl}$  на 100 мас. дол., % основного стекла способствует получению достаточно осветленного стекла при отсутствии в его составе оксида мышьяка.

Эффективное влияние на процесс осветления оказывает также оксид церия, количество которого в стекле (во избежание его окрашивания в желтый цвет) не должно превышать 1–3 мас. дол., % на 100 мас. дол., % стекла. Наиболее качественное осветление стекла достигается при введении в его состав небольших количеств  $\text{CeO}_2$  — 0,5 мас. дол., %.

Критерием оценки пригодности добавок является не только их положительное влияние на процесс осветления стекломассы, но и эффективность воздействия на его важнейшие технологические и физико-химические свойства. Одним из них является кристаллизационная способность стекла, от которой в известной мере зависят выработочные свойства. В результате проведенного исследования кристаллизационной способности опытных стекол с добавками и без них определено влияние каждой добавки на температурный интервал кристаллизации, а также на ее характер.

Установлено, что небольшая добавка  $\text{NaCl}$  (0,5 мас. дол., %) способствует снижению температуры верхнего предела кристаллизации на 75 °С по сравнению с исходным мышьяковистым стеклом. Аналогичное влияние оказывает также добавка  $\text{CeO}_2$  в количестве 0,3 мас. дол., %.

Доказано, что эффективное влияние на устойчивость стекол к кристаллизации оказывает введение части  $\text{Na}_2\text{O}$  посредством селитры. Можно предположить, что селитра способствует более качественному провару и осветлению стекломассы и, таким образом, приводит к уменьшению количества дефектов, которые служат центрами кристаллизации.

В результате проведенного исследования разработан состав, в котором в качестве осветлителя используется  $\text{NaCl}$  в количестве 0,5 мас. дол., % на 100 мас. дол., % стекла. Состав внедрен на Смоленском электроламповом заводе с экономическим эффектом 55 тыс. руб. в год.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Китайгородский И.И. Технология стекла. — Л., 1961. — 623 с.
2. Жуковский Г.Ю., Садовский И.И. Влияние поваренной соли и сульфата на скорость провара и помутнение стекол при их последующей термической обработке. — Науч.-техн.бюл. ГЭИС. Л., 1931, № 5–6, с. 19–29.
3. Безбородов М.А. Влияние некоторых малых добавок на варку стекла. — Стекло и керамика, 1959, № 10, с. 7–9.
4. Карякин В.А., Кручинин Ю.Д., Нагорнова Е.А. Стеклокристаллические материалы на основе золы ТЭЦ и мартеновского шлака. — Реферат. инф. Сер. Стекольная промышленность. М., 1978, № 11, с. 8–10.
5. Смирнов В.П. Поваренная соль — хороший ускоритель варки стекла. — Стекло и керамика, 1958, № 7, с. 40–41.
6. Катаева Г.В. Исследование влияния аммонийных солей на процесс варки стекла: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 1960, с. 19.
7. Тыкачинский И.Д., Катаева Г.В. Интенсификация варки стекла путем введения аммонийных солей. — Стекло и керамика, 1957, № 1, с. 3–7.
8. Шамкалович В.И., Дятлова Е.М., Михалевич В.Г. Влияние некоторых добавок на свойства алюмоборосиликатного стекла. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 3, с. 64–68.
9. Леонов А.И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. — Л., 1970. — 201 с.