

666
3-33

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи
УДК 666.241.24

ЗАПОЛЬСКИЙ Владимир Анатольевич

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СТЕКЛА "СЕЛЕНОВЫЙ РУБИН"
ДЛЯ ВАРКИ В ЭЛЕКТРОПЕЧИ

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1991

Работа выполнена в Белорусском ордена Трудового
Красного Знамени технологическом институте им. С.М.Кирова.

Научный руководитель: заслуженный деятель науки и техники БССР,
доктор технических наук, профессор
БОБКОВА Нинель Мироновна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Демидович Б.К.,

кандидат технических наук, зав. лабора-
торией сортового стекла
Федорова В.А.


Ведущая организация: Гусевской хрустальный завод.

Защита состоится "20" февраля 1992 года
в 14 часов на заседании специализированного совета
К 056.01.04 при Белорусском технологическом институте
им. С.М.Кирова (220630, Минск, ул.Свердлова, 13-а, к.4,
ауд.240).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Белорусского технологического института.

Автореферат разослан "15" января 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат технических наук,
ст.н.с.



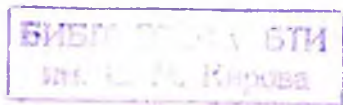
С.А.Гайленич

Актуальность темы. В настоящее время для снижения выбросов токсичных веществ при стекловарении разрабатываются новые методы варки стекла. Одним из таких методов является способ электрической варки. Основным преимуществом данного метода является возможность резкого сокращения улетучивания при варке легколетучих токсичных компонентов. Технологические и экологические преимущества электрической варки стекла являются причиной быстрого расширения области ее применения. Успешное применение электротоварки цветных стекол требует научного поиска во многих направлениях, одним из которых является разработка состава стекла для варки в электропечи.

В отечественной и зарубежной практике стеклоделия опыт варки селенрубиновых накладных стекол в электрических печах крайне незначителен. Широкий спектр областей применения этого вида стекла потребовал существенной доработки различных исходных составов стекол. Однако используемые составы не имеют достаточную технологическую обоснованность как для варки в газопламенных, так и в электропечах. Особенно это касается содержания ZnO и компонентов красителя. В связи с этим разработка рационального состава стекла с целью сокращения экологически опасных, дорогостоящих и дефицитных материалов является актуальной задачей.

Цель работы. Разработка научно обоснованного и технологически приемлемого состава накладного стекла "селеновый рубин" для варки в малогабаритной электрической печи с молибденовыми стержневыми электродами для использования в производстве ортовок высокохудожественных стеклоизделий.

Научная значимость. Изучено влияние замены SiO_2 на Al_2O_3 , K_2O на Na_2O и ZnO на CaO на физические и кристаллизационные свойства стекол. Установлено, что введение CaO за счет ZnO сокращает интервал кристаллизации со стороны высоких и низких температур. Изучено влияние Se , CdO и восстановителя на цветовые характеристики стекла. На основании исследования электропроводности расплавов стекол систем: $SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - RO - Na_2O - K_2O$ изучено влияние замены K_2O на Na_2O и ZnO на CaO на электропроводность расплавов в интервале $800 - 1400^\circ C$. Установлена двойственность вклада CaO в изменение удельной электропроводности. Изучено влияние замены K_2O на Na_2O и ZnO на CaO на вязкость расплавов в температурной области $700 - 1400^\circ C$ (расчетным путем). Выявлена неоднозначность влияния CaO на вязкость расплава при высоких температурах. Определенные закономерности установлены при исследовании ближней структуры



стекло: в высококальциевых составах выявлена склонность к фазовому разделению, к образованию высокополимерных кремнекислородных анионных группировок и стремление ионов Са к конгломерации в расплаве стекла. В высокоцинковых составах отмечено стремление ионов Zn к более статистически равномерному распределению по всей матрице стекла. При исследовании влияния MoO_3 , как одного из вероятных продуктов коррозии молибденовых электродов, на светопропускание стекол и теплопрозрачность расплава установлено, что MoO_3 снижает светопропускание в области от 300 до 1200 нм, смещает границу пропускания в коротковолновую часть спектра, увеличивает поглощающую способность стекол в ИК-области спектра, увеличивает скорость теплоизлучения (твердения) и снижает теплопрозрачность расплава.

Практическая ценность. По результатам опытно-промышленной апробации разработанный состав стекла рекомендован для производства накладных высокохудожественных стеклоизделий. Использование разработанного состава позволяет обеспечить необходимые технологические свойства стекла. Экономический эффект от внедрения разработанного состава стекла в ценах на 1.12.91 г. составляет 137 тыс. рублей в год.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на 3 конференциях, опубликованы в 2 печатных работах. На разработанный состав селенового рубина получено положительное решение на выдачу авторского свидетельства.

Объем работы. Материалы диссертации изложены на 187 страницах машинописного текста, включая 41 таблицу, 43 рисунка. Список использованной литературы включает 121 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Обзор литературы и основные направления исследования
В настоящее время проводятся значительные работы по внедрению электрической варки в производстве стекла, а также целый комплекс исследовательских работ по усовершенствованию конструкций электропечей, по способам ввода электроэнергии, материалу электродов, способу их защиты от коррозии расплавами и разработке новых составов стекол. Приоритетное развитие получила электроварка свинецосодержащих и цветных стекол. Значительный интерес представляет и электроварка селенового рубина.

Исследования в области разработки технологически обосно-

ванных составов рубиновых стекол носят разрозненный и, часто, противоречивый характер. Практически отсутствуют целенаправленные исследования по разработке рационального состава стекла для электрварки. В представленном литературном обзоре рассмотрены вопросы, имеющие непосредственное отношение к разработке новых составов. Применяемые до настоящего времени составы для использования в электропечах различаются по содержанию Na_2O , K_2O и ZnO , причем рекомендуемое содержание последнего достаточно высокое. Значительные расхождения выявлены у различных исследователей относительно количества вводимых красящих компонентов. Анализ литературных данных позволил обосновать цель проведения работы. В задачи исследования входило: разработка рационального химического состава стекла для работы "в наклад"; определение оптимального соотношения красящих компонентов и исследование их влияния на цветовые характеристики стекла; исследование особенностей структуры рубиновых стекол; исследование влияния на электропроводность расплава замены K_2O на Na_2O и ZnO на CaO и расчет саморегулирующей способности стекломассы для разработанных составов стекол; изучение влияния замены K_2O на Na_2O и ZnO на CaO на вязкость стекол; исследование теплопрозрачности разработанного селенокадмиевого стекла и влияние на эту характеристику MoO_3 , как продукта коррозии молибденовых электродов; проведение опытно-промышленной апробации разработанного состава стекла.

2. Методики исследования

2.1. Синтез стекол. Синтез опытных стекол производился в специально сконструированной лабораторной электрической печи, отличительной особенностью которой являлось возможность технологически приблизиться к условиям варки стекла в промышленной электрической печи. Для синтеза стекол использовали обогащенный кварцевый песок и реактивы марки "ч" и "хч". Шихта засыпалась в тигель при температуре $780-730^{\circ}C$. Стекло варилось при $1360-1400^{\circ}C$ в корундовых тиглях емкостью 0,1 литра. Сваренное стекло выливалось на металлическую плиту или в формы и затем отжигалось при $550 \pm 10^{\circ}C$ (максимальная температура отжига) в течении 1,5 часа.

2.2. Исследование физических свойств стекла. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измерялся в интервале температур $25-300^{\circ}C$ на кварцевом dilatометре ДКВ-4 в соответствии с ГОСТ 10278-83. Микровердость измерялась на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,1 кг. Температура начала растяжения (Тн.р.), соответствующая вязкости $10^{11} - 10^{12}$ Па·с, опреде-

лялась методом погружения острия металлического стержня под нагрузкой 0,1 кг, которое оценивалось индикатором часового типа с ценой деления 0,01 мм. Кристаллизационная способность стекол изучалась методами массовой кристаллизации от 1200 до 1000°C (интервал изменения температуры 25°C) и градиентной кристаллизации в интервале от 1000 до 600°C с выдержкой в течении 1 ЧАСА. Дифференциальный термический анализ (ДТА) производился на тонкодисперсных порошках опытных стекол в интервале температур от 20 до 1000°C на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи. Электронно-микроскопическое исследование структуры стекол производилось на электронном микроскопе УЭМБ-100К методом платино-угольных реплик. Рентгеновский микроанализ производился на растровом электронном микроскопе РЭМ-100У. Результаты исследования методами ИКС в области 400-1400 см⁻¹ и дифференциальной ИК-спектроскопии получены на спектрофотометре "Specord 75 IR", снабженном микроЭВМ ДЗ-28. Светопропускание в области спектра 300-1200 нм измерялось на спектрофотометре СФ-26 и регистрирующем спектрофотометре СФ-14. Скорость твердения стекла определялась при изучении влияния MoO₃ на теплопрозрачность селенового рубина. Исследование проводилось на специально сконструированной установке при температурах 950-300°C. Измерение проводилось в корундовых тиглях объемом 25 см³ и площадью поверхности 8,55 см². Тигли подбирались с одинаковой толщиной стенок по высоте, одинаковой высоте и массы. В тигель загружалось 60 г стекла. Замерялась скорость снижения температуры в стекломассе на глубине 20 мм при естественном охлаждении тигля с расплавом стекла на воздухе. Удельное сопротивление расплавов стекол определялось в лаборатории физико-химических методов исследования в НПО "Хрусталь" на специально сконструированной установке. Диаметр используемых платиновых электродов - 2 мм, измерение сопротивления производилось при частоте переменного тока в 2кГц. Относительная ошибка измерения сопротивления не превышала ± 8,0%.

2.3. Числовые расчеты физических величин. Температурная зависимость электропроводности в интервале 1000-1450°C определялась по уравнению Раша-Хинриксена:

$$\alpha = A \cdot \exp \left[- \left(\frac{E}{RT} \right) \right], \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Удельное сопротивление расплава в интервале 1100-1450°C определялось уравнением Костяняна К. А.:

$$\rho_{\text{гр}} = (0,129 - 0,01 [R_2O]) \cdot [R_2O] - 3,0 - \frac{6740 - 245 [R_2O]}{T} + \sum n_R \cdot [RO], \text{ Ом} \cdot \text{см}$$

Саморазрегулирующая способность стекломассы - по формуле:

$$\partial \rho_2 / \partial T = - \frac{E_a}{A \cdot R} \cdot \frac{1}{T^2} \cdot \exp(E_a / RT)$$

Расчет вязкости стекол в области 700-1400°C производился по методу МТШ (Мазурина-Третьяковой-Швайко-Швайковской) и уравнениям Фулчера-Таммана: Расчет энергии активации вязкости - по формуле Миллера Р. Л.:

$$E_b = 4,57 (B - \lg(1/t)) \cdot T \cdot 4,19 \quad , \text{кДж/моль}$$

2.4. Метод математического планирования эксперимента. Метод использован при разработке оптимального состава красителя. При планировании эксперимента использован симплекс-решетчатый план Шеффе для полинома 3-го порядка типа {3,3}, обеспечивающий равномерный разброс экспериментальных точек по симплексу с дополнительным поиском оптимальных составов.

3. Разработка рационального состава селенового рубина для электроварки

Целью настоящего раздела явилось установление оптимального соотношения оксидов $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{ZnO}, \text{CaO}$ в стекле для электроварки селенового рубина с точки зрения технологических и физических свойств стекла.

3.1. Обоснование выбора исходного состава стекла и красящих компонентов. Проведенный аналитический обзор литературы позволил установить, что для обеспечения заданных физико-химических свойств в состав стекла, кроме SiO_2 , могут входить $\text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{ZnO}$. Традиционными красителями являются селенистый и углекислый кадмий, селен, в качестве восстановителя выбран клей декстриновый. Электрический способ варки накладного селенрубинового стекла накладывает ограничения по содержанию Na_2O и K_2O , целесообразна также частичная замена ZnO на CaO . Для снижения коррозионной способности стекломассы допустимо введение небольших количеств Al_2O_3 . С точки зрения факторов, влияющих на коррозию электродов, присутствие CdS желательны в минимальных количествах.

3.2. Исследование влияния CaO и Al_2O_3 на свойства стекол. Снижение содержания ZnO за счет CaO , увеличивает, а введение Al_2O_3 за счет SiO_2 снижает ТКЛР. Определяющим в изменении ТКЛР является снижение прочности химических связей вследствие ослабления силы поля катионов и ионных потенциалов катионов. При введении CaO за счет ZnO и Al_2O_3 за счет SiO_2 снижается микротвердость

вследствие различной прочности одинарных связей Me-O. Различиями в прочности связей Al-O и Ca-O объясняется и тот факт, что введение Al_2O_3 более чем в 3 раза снижает микротвердость по сравнению с CaO . Изменение Тн.р. стекла связано с подвижностью

Длина равных значений насыщенности цвета, λ (сплошная) и светового коэффициента пропускания в видимой области спектра, λ (штриховая) селенбрюнных стекол:

1 - P = 95; 2 - P = 96; 3 - P = 97; 4 - P = 98;
5 - P = 99; 6 - P = 100;
7' - $\tau = 3,0$; 2' - $\tau = 3,25$; 3' - $\tau = 3,5$; 4' - $\tau = 4,0$;
5' - $\tau = 4,25$; 6' - $\tau = 4,5$; 7' - $\tau = 4,75$; 8' - $\tau = 5,0$;
9' - $\tau = 5,5$; 10' - $\tau = 6,0$.

Линии равных значений цветового тона, λ :

1 - $\lambda = 620$, 2 - $\lambda = 630$, 3 - $\lambda = 640$,
4 - $\lambda = 650$, 5 - $\lambda = 660$, 6 - $\lambda = 670$.

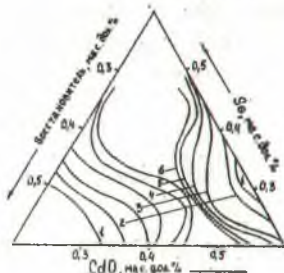


Рис. 1

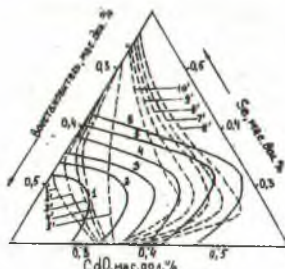


Рис. 2

структурных элементов, зависящей от энергии химических связей катионов Zn, Al, Ca, Si с кислородом. Установлено, что введение CaO за счет ZnO повышает Тн.р., а замена SiO_2 на Al_2O_3 снижает Тн.р. стекла. Различиями в энергии атомизации между CaO и Al_2O_3 объясняется и то, что для изменения Тн.р. стекла требуется меньшее количество Al_2O_3 в сравнении с CaO . На основании данного раздела предложены для дальнейших исследований стекла 5ЦА3 и 6ЦА3, как наиболее удовлетворяющие требованиям для накладных стекол, подвергаемых отжигу и механической обработке.

3.3. Оптимизация соотношения красящих компонентов. Оптимизация проводилась с целью сокращения их расхода при обеспечении цветовых характеристик, а также изучения влияния Se, Cd и восстановителя, при постоянном содержании CdS , на цветовые параметры стекла. В качестве исследуемых цветовых характеристик использовались: цветовые координаты X и Y , цветовой тон, насыщенность цвета, коэффициент пропускания в видимой области спектра. Получена математическая модель исследуемых цветовых функций. Для поиска оптимального соотношения красителей использовали обобщенную функцию желательности D . По математической модели построены линии равных значений для трех цветовых характеристик, рис. 1 и 2. Анализ распределения линий в исследуемой области

позволил выявить следующие закономерности: снижение содержания CdO приводит к снижению цветового тона $\leq 620\text{nm}$, насыщенности цвета - до 93%, коэффициента пропускания в видимой области спектра - до 3,0%; увеличение содержания Se повышает все указанные характеристики; роль восстановителя определяется созданием условий, обеспечивающих образование окрашивающих комплексов. Все окрашивающие компоненты вводились в стекло сверх 100%.

3.4. Электропроводность расплавленных стекол. Исследование проводилось с целью изучения влияния на электропроводность расплава, как наиболее важного свойства для электроварки, замены K_2O на Na_2O и ZnO на CaO . Полученные данные также использовались для расчетов саморазрегулирующей способности стекломассы различных составов. При этом, на основе результатов исследования, оставалась задача определения значений коэффициента n_R в уравнении Костяна К. А. и константы A в уравнении Раша-Хинриксена для опытных стекол, позволяющих рассчитывать температурную зависимость электропроводности и удельное сопротивление расплава в высокотемпературной области.

При замене K_2O на Na_2O в пределах отношений, примерно, от 1:1 до 1:5, происходит значительное увеличение удельной электропроводности расплава стекла с повышением температуры. Максимальное сопротивление стекла, при соотношении Na_2O и K_2O 1:1, объясняется явлением полищелочного эффекта.

При введении CaO за счет ZnO установлено, что до 990°C катионы Ca^{2+} увеличивают удельное сопротивление (рис. 3), выше 990°C Ca^{2+} увеличивает удельную электропроводность расплава. Установлен принципиально различный вклад в изменение энергии активации электропроводности Na_2O и CaO : Na_2O - уменьшает, а CaO - увеличивает E_a . Механизм изменения электропроводности при введении CaO за счет ZnO , с повышением температуры, представляется следующим образом. До 990°C большинство ионов Ca не участвует в электропереносе в силу недостаточности тепловой энергии для разрыва ионной связи $Ca-O$. Повышение содержания ионов Ca , вместо Zn , создает большие препятствия для продвижения катионов Na^+ из-за уплотнения атомной упаковки. При этом возрастает общее число соударений Na^+ с Ca^{2+} , что усложняет траекторию движения Na^+ и, как следствие, приводит к снижению электропроводности расплава. После 990°C тепловой энергии достаточно для ослабления связей $Ca-O$, вплоть до их разрыва, увеличивается количество активных Ca^{2+} и Na^+ , участвующих в электропереносе.

Оторвавшись от аниона кислорода Ca^{2+} движется в направлении электромагнитного поля, увеличивая электропроводность расплава.

Температурная зависимость $\lg \rho$ при замене ZnO на CaO

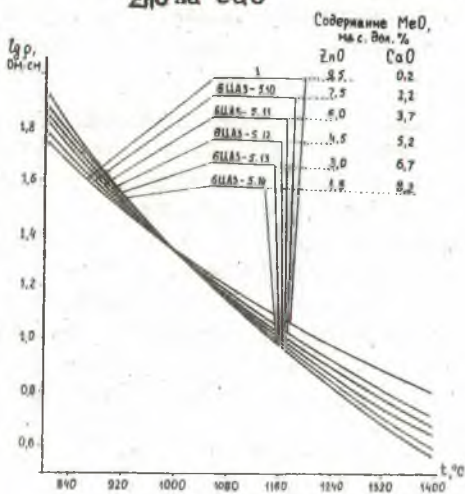


Рис. 3

Температурная зависимость $\lg \eta$ при замене ZnO на CaO

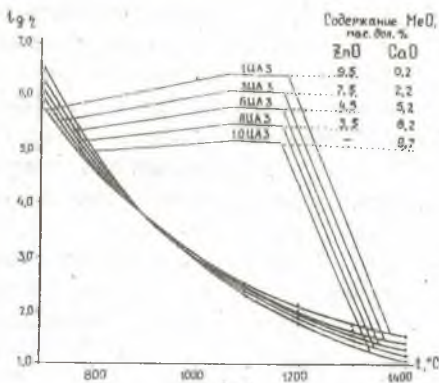


Рис. 4

Замена K_2O на Na_2O и ZnO на CaO , а также увеличение температуры расплава, снижают значения коэффициента η_R и константы A , причем и η_R и A более чувствительны к изменениям в concentra-

ции CaO, чем Na_2O .

Понижение содержания Na_2O сильнее влияет на саморазрегулирующую способность стекломассы, чем уменьшение CaO в интервале 1040–1400°C. При низких температурах способность стекломассы к саморазрегулированию выражена гораздо сильнее. Увеличение CaO за счет ZnO в высокотемпературной области понижает значение этого параметра, а в низкотемпературной — повышает.

3.5. Исследование влияния замены K_2O на Na_2O и ZnO на CaO на вязкость расплавов в температурной области от 700 до 1400°C. Повышение Na_2O за счет K_2O снижает вязкость и энергию активации вязкости. Это объясняется увеличением степени деполимеризации кремнекислородных анионов и увеличения числа радикалов $[SiO_4]$, при этом возрастает смещение друг относительно друга кремнекислородных анионных комплексов. При замене ZnO на CaO возрастает $lg\eta$ до 800°C включительно. Начиная с 900°C увеличение CaO снижает $lg\eta$ по сравнению с ZnO. Точка пересечения кривых различных составов соответствует 890°C (рис. 4). Механизм изменения вязкости, вероятно, следующий. До 890°C увеличение концентрации CaO снижает подвижность кремнекислородных анионных комплексов, что обусловлено разницей в геометрических размерах ионов Ca и Zn. Укрупнение кремнекислородных анионов способствует повышению степени полимеризации, снижению их подвижности. Уплотнение структуры увеличивает энергию деформации, разрыва или переключения ионных связей. При этом E_2 в интервале 700–890°C возрастает от высокоцинковых до высококальциевых составов. Выше 890°C приоритетное значение в изменении вязкости расплава имеет прочность связи Zn–O и Ca–O и ионный потенциал Zn и Ca. Повышение общего числа более прочных связей Zn–O в высокоцинковых составах над общим числом менее прочных связей Ca–O способствует укрупнению кремнекислородных комплексов. Этим и объясняется увеличение значений $lg\eta$ и E_2 с ростом температуры в высокоцинковых составах, как более полимеризованных. Введение CaO за счет ZnO снижает свободную энергию активации вязкости, увеличивает энтропию вязкого течения в высокотемпературной области и повышает свободную энергию активации при уменьшении энтропии вязкости в области низких температур.

3.6. Исследование влияния на кристаллизационную способность стекол замены ZnO на CaO. С увеличением содержания CaO вместо ZnO возрастает энергия активации диффузии и кристаллизации. При этом образуется небольшое число центров кристаллизации и

значительны трудности, связанные с ростом на них кристаллов $CdS-CdSe$. Это обосновывается тем, что, во-первых, ZnO способствует сохранению красящих компонентов в расплаве и увеличению количества красящих центров, во-вторых, увеличение CaO повышает вязкость при температурах ниже $900^{\circ}C$ и увеличивает энергию активации диффузии. В высококальциевых составах кристаллизационная способность смещается в область высоких температур, т.е. к условиям наиболее облегченного роста кристаллов и массопереноса. Введение CaO за счет ZnO в исследуемых стеклах сократило интервал кристаллизации со стороны высоких и низких температур.

На основании проведенных исследований установлены оптимальные количества компонентов для обеспечения необходимых варочных, выработочных свойств, кристаллизационных и цветовых характеристик для накладного селенрубинового стекла, при условии применимости его для варки в электропечи.

3.7. Исследование структуры стекол. Электронно-микроскопическое исследование показало, что изменение окраски и глушение стекол объясняется главным образом числом, размерами и формой красящих центров. Высокоцинковым составам характерно скопление частиц твердого раствора, равномерно распределенных по матрице стекла. Установлено, что повышение CaO за счет ZnO выше 7,0 мас.% способствует появлению областей ликвации при термообработке, размеры капель возрастают с увеличением CaO . Рентгеновский микрoанализ стекол позволил установить, во-первых, наличие участков, обогащенных ионами Na в структуре стекла, во-вторых, выявлено отремление ионов Ca к образованию конгломератов из нескольких рядом расположенных ионов, в-третьих, в высокоцинковых составах ионы Zn стремятся к более статистически равномерному распределению по всей матрице стекла, обеспечивая тем самым повышенную устойчивость окраски и необходимые цветовые характеристики для данного типа стекол. Дифференциальная ИК-спектроскопия в интервале частот $400-1400\text{см}^{-1}$ выявила две особенности структуры стекол: повышение степени полимеризации и усиление жесткости структурного каркаса при замене ZnO на CaO и отсутствие статистически равномерного распределения ионов Na в стекле. Последние, очевидно, проявляют стремление к ионному присоединению к близлежащим тетраэдрам $[SiO_4]$, приводя к образованию изолированных кольцевых структур.

Влияние MoO_3 на светопропускание селенрубиновых стекол, окрашенных CdS , Se , CdO (сплошная) и Se , CdO (штриховая).

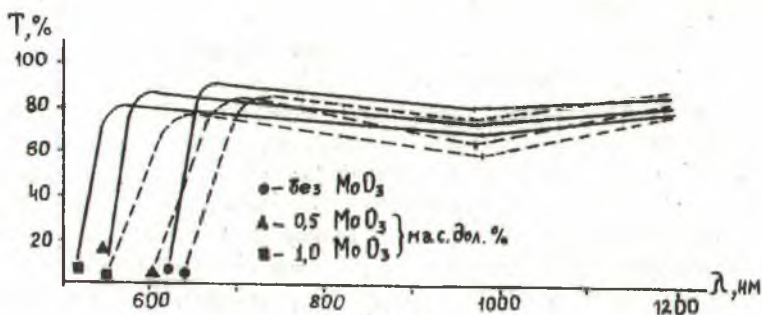


Рис. 5

3.8. Исследование влияния MoO_3 на светопропускание стекол и теплопрозрачность расплава стекла. Введение MoO_3 способствует, по-видимому, снижению образования красящих центров CdS , $\text{CdS}\cdot\text{CdSe}$, смещению равновесия в сторону образования CdS , в стеклах, окрашенных CdS , Se , CdO . При этом происходит связывание S и Mo в MoS_2 или Mo_2S_3 . В стеклах, окрашенных Se и CdO , молибден снижает концентрацию CdSe путем связывания Se в соединения MoSe_2 или Mo_2Se_3 . Поглощение света стеклами, окрашенными молекулярными красителями, обусловлено возбуждением электронов из валентной зоны в зону проводимости полупроводниковых соединений. А поскольку MoSe_2 — соединение полупроводникового типа с дырочной проводимостью, то, видимо, это соединение усиливает поглощение света в ИК-области спектра. Результаты исследования показали, что MoSe_2 способствует более сильному поглощению света, чем MoS_2 . Следовательно стекло, окрашенное CdO и Se , менее теплопрозрачно, чем окрашенное CdS , Se , CdO , (рис. 5). Введение MoO_3 способствует снижению теплопрозрачности расплава. Увеличение скорости твердения свидетельствует о возрастании теплоизлучающей (теплопоглощающей) способности стекол, что указывает на значительность радиационного теплообмена. Суть теплообмена данного вида заключается в резонансном поглощении расплавом электромагнитного излучения (лучистой энергии), частота которого близка к частоте собственных колебаний системы атомов. В силу неравномерности колебаний атомов и ионов воз-

никает тепловое электромагнитное излучение самого расплава, причем часть излучения может поглощаться этим же расплавом, делая теплопередачу более интенсивной. Присутствие MoO_3 , видимо, способствует увеличению неравномерности колебаний атомов и ионов, увеличивая тем самым скорость теплоизлучения (твердения) расплава стекла.

4. Опытное-промышленное испытание разработанного состава стекла

Апробация состава проведена в период с I.08.91 по 6.II.91 на стекловозводе "Неман". Варка стекла осуществлялась в малогабаритной электрической печи производительностью 0,5 тн/сутки. Загружаемый в электропечь материал - шихта, 100%. Соотношение вводимых мощностей на верхнем и нижнем рядах электродов составляло, соответственно, 38% и 62%, при общей вводимой мощности 39,7 кВт. Работа электропечи осуществлялась в непрерывном режиме. Проведенные предварительные испытания подтвердили пригодность разработанного состава для варки в электрической печи. Однако произошедший при испытаниях облом двух молибденовых электродов не позволил на данном этапе исследования завершить отработку цветовых характеристик стекла из-за обесцвечивания стекла оксидами молибдена, образующимися при окислении разрушенных электродов. Возможна накладка и некоторых других факторов. В результате опытно-промышленной апробации подтверждена возможность использования разработанного рационального состава для варки в электрической печи.

5. Основные результаты работы и выводы

1. Изучено влияние замены SiO_2 на $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}$ на $\text{Na}_2\text{O}, \text{ZnO}$ на CaO на кристаллизационные и физические свойства селенрубиновых стекол, в результате исследований разработан рациональный, более экономичный состав для электротоварки.

2. Изучено влияние Se, CdO и восстановителя на цветовые характеристики стекла: цветовой тон, насыщенность цвета и световой коэффициент пропускания в видимой области спектра; разработан оптимальный, экологически более приемлемый состав крайних компонентов для накладного селенрубинового стекла.

3. Выявлено, что изменение концентрации красящих частиц в селеновых рубинах оказывает большее влияние на кристаллизационную способность, чем изменение вязкости при температурах от 650 до 1200°C.

4. Изучено влияние замены ZnO на CaO и K_2O на Na_2O на электропроводность, вязкость и саморазрегулирующую способность расплавов.

5. За счет существенных различий в энергии активации электропроводности Zn - и Ca -содержащих стекол, можно объяснить увеличение удельной электропроводности в высококальциевых стеклах при температурах выше $990^\circ C$.

6. Изменение содержания Na_2O оказывает более сильное влияние на саморазрегулирующую способность стекломассы, чем изменение содержания CaO ; отмечена прямопропорциональная зависимость между удельной электропроводностью и саморазрегулирующей способностью стекломассы как при замене K_2O на Na_2O , так и при замене ZnO на CaO .

7. Различиями в энергии активации вязкости Zn - и Ca -содержащих стеклах объясняется снижение вязкости высококальциевых стекол при температурах выше $890^\circ C$.

8. Установлена обратнопропорциональная зависимость между удельной электропроводностью и вязкостью; энергия активации электропроводности ниже энергии активации вязкости в 2,0+2,4 раза при замене K_2O на Na_2O и ZnO на CaO .

9. Изучено влияние замены ZnO на CaO на структурные особенности стекол: повышение содержания CaO выше 7,0 мас. дол. % за счет ZnO способствует образованию областей ликвации; равномерность и интенсивность окраски селеновых рубинов достигается как за счет увеличения концентрации ионов Zn , так и за счет более равномерного распределения Zn в стекле; для Ca -содержащих стекол характерна большая степень полимеризации и жесткость структурного каркаса, чем Zn -содержащих.

10. Изучено влияние оксида молибдена, как продукта коррозии молибденовых электродов, на светопропускание стекол и теплопрозрачность расплава: повышение содержания MoO_3 в стеклах снижает светопропускание в области от 300 до 1200 нм, смещает границу пропускания в коротковолновую часть спектра; установлено, что увеличение поглощающей способности стекол в области ближнего ИК-спектра происходит как за счет образования соединений MoS_2 и Mo_2S_3 , так и за счет образования полупроводникового соединения $MoSe_2$, при этом диселенид молибдена обладает большей поглощающей способностью, чем MoS_2 или Mo_2S_3 . Присутствие MoO_3 способствует снижению теплопрозрачности расплава и уве-

личению окорости его твердения.

II. Разработанный рациональный состав селенрубинового накладного стекла рекомендуется для варки в малогабаритных электрических печах с молибденовыми стержневыми электродами.

Экономический эффект от внедрения состава 6ЦАЗ-5 для варки в электропечи, в сравнении с составом, применяемым на стеклозаводе "Неман" для варки в газопламенной печи, в ценах на I.12.91 г. составляет 137 тыс. рублей в год. Разработанный состав более приемлем и с экологической точки зрения.

Новизна состава подтверждена положительным решением на выдачу авторского свидетельства по заявке № 4832832 от 31.05.90 г.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Запольский В.А. Проблемы электроварки цветных стекол // Тез. докл. 54-й научно-технической конференции по итогам НИР. - Мн. - 1989. - С.12
2. Запольский В.А. Разработка рационального состава стекла "селеновый рубин" для варки в электрической печи // Тез. докл. 2-го Всесоюзного совещания по электроварке стекла. - Владимир. - 1990. - С.22
3. Запольский В.А. Исследование влияния на цветовые характеристики и теплопрозрачность стекла "селеновый рубин" продуктов коррозии молибденовых электродов // Материалы юбилейной научно-технической конференции. - Мн., 1990. - С.233
4. Запольский В.А., Бобкова Н.М. Красное стекло / Положительное решение на выдачу авторского свидетельства по заявке № 4832832 от 31.05.90.
5. Бобкова Н.М., Запольский В.А. Математическое описание цветных показателей и оптимизация состава красителя при электроварке стекла "селеновый рубин" // В сб. "Химия и технология силикатных материалов. - 1991. - Ч.2. - С.248
6. Запольский В.А., Бобкова Н.М., Станишевский В.Н. Оптимизация соотношения красящих компонентов при электроварке селенового рубина // Стекло и керамика. - 1991. - № 6. - С.4 - 6
7. Бобкова Н.М., Запольский В.А. ИК-спектроскопическое исследование селенрубиновых стекол для электроварки // Журнал прикладной оптики. - 1992. - Т.56. - № 2 (в печати).

В.З.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СТЕКЛА "СЕЛЕНОВЫЙ РУБИН"
ДЛЯ ВАРКИ В ЭЛЕКТРОПЕЧИ

ЗАПОЛЬСКИЙ Владимир Анатольевич

Подписано в печать 08.01.92. Формат 60x84^I/16.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 1, 17. Усл. кр.-отт. 1, 17. Уч.-изд. л. 1, 0.

Тираж 100 экз. Заказ 5 . Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический институт им. С.М. Кирова. 220630. Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им. С.М. Кирова.

220630. Минск, Свердлова, 13а.