

666
+ С38

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

На правах рукописи

СИНЕВИЧ АЛЕКСАНДР КОНСТАНТИНОВИЧ

УДК 666.241.24:666.268

РАЗРАБОТКА СЕЛЕНОВЫХ РУБИНОВЫХ СТЕКОЛ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВИТРАЖЕЙ И СМАЛЬТ

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 1985

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института имени С.М.Кирова и на стекольном ордена Трудового Красного Знамени заводе "Неман".

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

Официальные оппоненты - доктор технических наук, профессор ХАЛИЛЕВ Владимир Девлетович (Ленинградский технологический институт) ;
кандидат технических наук, доцент ШАЛИМО Зинаида Николаевна (Минский радиотехнический институт)

Ведущая организация - Гусевский филиал ИИС.

Защита состоится " " мая 1985 года в часов на заседании Специализированного Совета К 056.01.04 в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте имени С.М.Кирова по адресу:

220630, г.Минск, ул.Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института имени С.М.Кирова.

Автореферат разослан " " апреля 1985г.

Ученый секретарь специализированного совета, кандидат технических наук, доцент

 Е.М.Дятлова

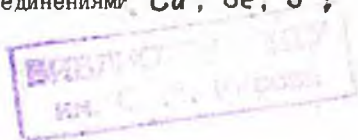
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В решениях ХУУІ съезда КПСС уделено большое внимание всемерному повышению эффективности производства. Вопросам рационального использования материальных ресурсов посвящены апрельский и декабрьский пленумы ЦК КПСС. Между тем в стекольной промышленности ещё часты случаи применения дорогостоящих, дефицитных материалов, применяемые составы спорны в плане технологической обоснованности. Одним из таких примеров являются селеновые рубиновые стекла применяемые, в частности, в производстве витражей, смальт, пресованных деталей (светофильтров). Как правило используются многоионковые составы. Помимо высокой стоимости, эти стекла обладают трудно-управляемым свойством наводки цвета, что приводит к заглушенности внутренних слоев при отжиге крупных деталей витражей. В производстве смальт процесс глушения обеспечивается вводом в шихту специальных веществ - глушителей стекломассы. Как правило это соединения фтора. Помимо вредного влияния на окружающую среду, удорожания получаемого материала, ввод фторидов, дающих молочное глушение, приводит к ослаблению рубиновой окраски, невозможности получения ярких, сочных рубиновых тонов. При всё более широком распространении витражей и мозаики в монументальном искусстве СССР актуальной является задача разработки стекол и смальт лишенных перечисленных недостатков и исключение дорогостоящих, дефицитных и экологически неприемлемых материалов при их производстве.

Цель работы - разработка бесцинковых селеновых рубиновых стекол для производства смальт и витражей и создание технологии глушения смальт методом термообработки.

При этом решались следующие задачи:

- изучение условий кристаллизации красителей ;
- определение состава центров окраски ;
- исследование физико-химических превращений центров окраски при термообработке ;
- исследование реакций спекания селена с отдельными компонентами шихты ;
- изучение влияния химического состава силикатных стекол на способность их к окрашиванию соединениями Cd , Se , S ;



- изучение влияния окислительно-восстановительных условий варки на процесс рубинового окрашивания ;
- проведение термодинамического анализа реакций с участием красителей на стадиях силикато-и стеклообразования и интерпретация роли оксида цинка и восстановителей при синтезе рубиновых стекол ;
- изучение влияния условий термообработки на качество глушения стекол ;
- определение свойств синтезированных рубиновых стекол и смальт ;
- проведение опытно-промышленной апробации разработанных составов рубиновых стекол и технологии глушения смальт методом термообработки, разработка практических рекомендаций по использованию рубиновых стекол и смальт в промышленности и внедрение их в производство.

Научная новизна работы. Впервые проведено прямое физическое исследование состава окрашивающих центров в их "естественном" состоянии в селеном рубиновом стекле без разрушения образца, определено геометрическое строение их.

Всесторонне исследован процесс наводки цвета при термообработке. Установлено, что наводка цвета сопровождается ростом количества кристаллической фазы сульфоселенида кадмия и фазовым переходом кубической модификации его в гексагональную. Соотношение $CdS : CdSe$ в составе твердого раствора сульфоселенида кадмия остается неизменным для различно термообработанных (различно окрашенных) образцов одного стекла. Изучены спектры Se с отдельными компонентами шихты. Установлены легко протекающие реакции его с щелочными карбонатами и оксидами кадмия. Реакция Se с ZnO не обнаружена. Изучено влияние химического состава стекла на способность его к рубиновому окрашиванию соединениями Cd , Se , S . Показана возможность синтеза рубиновых стекол на бесцинковых составах. Исследован процесс глушения стекла. Установлено, что он обеспечивается ростом кристаллов сульфоселенида кадмия до размеров, обеспечивающих рассеяние света. Проведен термодинамический анализ реакций, протекающих при синтезе стекла с участием красителей. На основе его дана интерпретация роли оксида цинка и восстановителей при образовании рубиновой окраски в силикатных стеклах.

Практическая ценность. Разработаны составы бесцинковых рубиновых стекол для витражей и смальт. Разработана технология глушения смальтовых стекол методом термообработки. Витражные и смальтовые бесцинковые стекла внедрены в производство стеколзавода "Неман". Экономический эффект на Гтн стекломассы для витражей - 131,44руб., для смальт - 291,56руб., эффект по объему внедрения - 12510руб.

Апробация работ. Материалы диссертации доложены на 5 конференциях, опубликованы в 5 печатных работах. Синтезированные рубиновые стекла и метод глушения смальт путем термообработки защищены двумя авторскими свидетельствами, получено одно положительное решение о выдаче авторского свидетельства.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы и экспериментальной части, включающей 7 разделов, описания опытно-промышленной апробации синтезированных стекол и метода глушения, основных выводов, списка литературы и приложения. Изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 23 рисунка, 22 таблицы. Список использованной литературы включает 137 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и аналитическом обзоре литературы рассмотрено состояние вопроса в области получения и исследований селеновых рубиновых стекол. Изложены литературные сведения по применяемым составам стекол, концентрациям красителей, спектральным свойствам. Приведены существующие представления о природе окрашивающих центров, природе глушащей фазы, процессах наводки цвета. На основании анализа литературных данных обоснованы цель и задачи исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Методы исследования

Синтез опытных стекол осуществлялся путем плавления шихт, составленных из обогащенного кварцевого песка и реактивов марок "ч" и "хч". Варка стекол проводилась в электрической и газовой печах. Температура варки 1350°C, 1400°C, длительность - 2 и 4 часа. Выработку стекломассы производили путем отливки на металлическую плиту.

Исследование состава центров окраски в рубиновых стеклах проводили с помощью микрорентгеноспектрального анализа

на установке MS-46 фирмы "Самеса" Франция. Исследование фазовых превращений окрашивающих центров в процессе наводки цвета проводили с помощью дифрактометра ДРОН-2 на ^{Синк}-излучении. Электронно-микроскопические исследования осуществляли на установках УЭМВ-100К и ЭМ-14 методом платиноугольных реплик. Определение серы в стеклах проводили методом прямого титрования сульфат-иона стекла солью бария в присутствии индикатора карбоксиарсеназо. Определение селена вели экстракционно-фотометрическим методом. Определение малых количеств кадмия в стекле и цинка в пигментах проводили спектрографически по методу добавок на спектрографе ДФС-8-3. Цветовой тон и чистоту цвета определяли по цветовому графику МСК исходя из значений координат цветности X, Y, Z. Координаты цветности рассчитывали по кривым светопропускания снятым на спектрофотометрах СФ-4 и СФ-18. Свойства синтетизированных стекол и смальт определяли: степень блеска - на блескомере ББ-2, плотность - согласно ГОСТ 9553-74, микротвердость - на ПМТ-3, водостойчивость - в соответствии с ГОСТ Ю134-62 по потере веса после 1 часа кипячения в воде, термостойкость - по ГОСТу 2330-55.

2. Исследование состава центров окраски.

Значительный интерес для развития теоретических представлений о природе окрашивающих центров представляет исследование их в "естественном" состоянии в стекле, то есть без разрушения образца, что стало возможным с развитием и внедрением в исследовательскую практику методов микроанализа. Мы применили для этих целей микрорентгеноспектральный анализ. Использовались два метода - сканирование образца под зондом микроанализатора в избранном направлении с записью концентрационных кривых распределения элементов состава вдоль линии сканирования, и сканирование зонда по площади образца, дающего распределение концентрации элементов состава в поверхностных слоях. В обоих случаях образец подбирался так, чтобы на его поверхности располагалась крупная частица окрашивающей фазы. В результате исследования установлено, что в центрах окраски концентрируются ионы Cd , Se , S . Соотношение их в исследованных рубиновых стеклах примерно 2:1:1. Zn в центрах окраски не обнаружен. В геометрическом плане ц.о. представляют собой таблитчатые образования гексагонального табитуса с переменным сечением, возрастающим от центра

частиц к периметру.

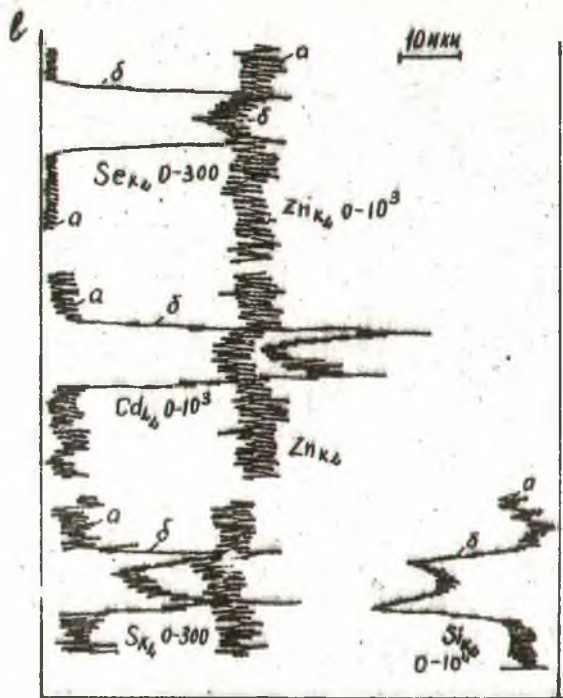


Рис. I. Распределение интенсивности характеристического рентгеновского излучения $Cd_{L\alpha}$, $Se_{K\alpha}$, $S_{K\alpha}$

$Zn_{K\alpha}$, $Si_{K\alpha}$

а - излучение матрицы, б - излучение частиц.

3. Исследование физико-химических превращений окрашивающих центров в процессе наводки цвета при термообработке.

Расплав цинкового селенового рубинового стекла при $T \approx 1400^\circ C$ отливали в воду, образовавшуюся бесцветную стеклокрошку подвергали термообработке при $T \approx 500-800^\circ C$ в течение 1-2 часов. Различно термообработанные стекла окрасились в цвета от лимонного до темно-красного глухого. Обработкой в HF из них извлекали окрашивающую фазу и подвергали рентгенофазовому анализу. Установлено (рис. 2), что уже в закаленном бесцветном стекле присутствуют кристаллические образования

сульфоселенида кадмия со структурой сфалерита (отражения от плоскостей III, 220, 311). Кристаллическая структура находится в начальной стадии формирования. Установлен, судя по малочисленности рефлексов, лишь ближний порядок. Наблюдаются очень слабые рефлексы сульфоселенида кадмия структуры вюрцитита (отражения от плоскостей 100, 002, 101, 110). Термообработка при 500°C вызывает лимонно-желтую окраску стекла. Отмечается снижение интенсивности рефлексов отражения сфалеритовой модификации сульфоселенида кадмия и рост рефлексов вюрцититовой формы, что свидетельствует о начале процесса перекристаллизации сульфоселенида кадмия. Прогрев стекла при 600°C приводит к светло-красной окраске его. Характер рентгенограммы резко меняется. Процесс перекристаллизации кубической модификации сульфоселенида кадмия в гексагональную продолжается. Происходит дальнейшее формирование гексагональной структуры, о чем свидетельствует появление отражений от плоскостей 102, 103. Термообработка при 700°C завершает процесс формирования вюрцититовой формы сульфоселенида кадмия, количество её в стекле преобладающее. Цвет стекла - интенсивно-красный. Термообработка при 800°C вызывает глушение стекла, цвет его не меняется. Остается неизменным и характер рентгенограммы пигмента. Отмечается резкий рост интенсивности рефлексов отражения, что вызывается, очевидно, ростом размеров кристаллических частиц сульфоселенида кадмия гексагональной модификации.

Расчет рентгенограммы показывает, что независимо от цвета и температуры термообработки отношение $CdS : CdSe$ в составе твердого раствора сульфоселенида кадмия остается неизменным и составляет примерно 50-55% CdS .

Химический и спектральный анализы пигментов, выделенных из различно-окрашенных в результате различной термообработки стекол подтвердили результаты РФА о независимости химического состава центров окраски от температуры термообработки.

На ЭМ-снимках окрашивающей фазы прослеживаются частицы различных размеров, но основная масса частиц для различно термообработанных стекол находится в следующих пределах:

закаленное стекло

0,075 - 0,1мкм

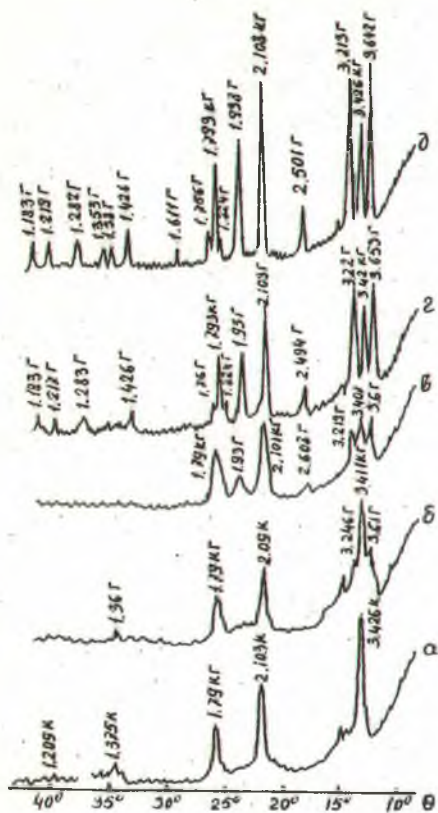


Рис. 2. Рентгенограммы пигментов извлеченных из различно термообработанных стекол.
 а - закаленное стекло,
 б-д- термообработанные в течение 12 часов
 при: а - 500°С ;
 в - 600°С ;
 г - 700°С ;
 д - 800°С .

К - кубическая
 модификация
 $CdSe_xS_{1-x}$

Г - гексагональная
 модификация
 $CdSe_xS_{1-x}$

| | | | |
|-------------------|-------|------|------------|
| термообработанные | 500°С | 0,06 | - 0,09 мкм |
| | 600°С | 0,04 | - 0,06 мкм |
| | 700°С | 0,07 | - 0,11 мкм |
| | 800°С | 0,07 | - 0,4 мкм |

В глухих стеклах, термообработанных при 800°С, кроме названных, обнаружены кристаллы и кристаллические сростки размером 2-3 мкм и более.

Таким образом, в результате всестороннего изучения процесса наводки цвета можно констатировать, что уже в расплаве стекла существуют образования стехиометрического состава являющиеся продуктами реакции между Cd , Se , S . Вероятно, в центральных областях этих образований (капель) существует упорядоченное расположение атомов. В процессе

закалки, в массе бесформенных частиц устанавливается ближний порядок сфалеритовой модификации сульфоселенида кадмия, энергетическое состояние которого не позволяет вызвать избирательное поглощение видимого света. Стекло бесцветно. По мере роста температуры термообработки происходит кристаллизация гексагональной модификации сульфоселенида кадмия как за счет перестойки кубической модификации, так и за счет аморфной массы сульфоселенида. Процесс формирования гексагональной структуры заканчивается при 700°C , прекращается и изменение цвета. Дальнейшее повышение температуры термообработки вызывает глушение стекла. Глушащая фаза идентична окрашивающей, но отличается увеличенным размером частиц. То есть, не изменение химического состава твердого раствора сульфоселенида кадмия, как трактовалось ранее, а изменение его фазовых состояний, изменение соотношения его структурных модификаций, степени совершенства его кристаллической решетки и увеличение кристаллической массы вращитовой формы являются основными причинами изменения цвета селеновых рубиновых стекол при термообработке.

4. Исследования спёков селена с отдельными компонентами шихты.

В результате исследования продуктов спекания установлено:

- селен легко вступает в реакцию с соединениями кадмия с образованием селенида кадмия до 1100°C . Повышение температуры спекания приводит к разложению селенида кадмия;
- селен полностью улетучивается при спекании его с оксидами цинка, магния, кальция, борной кислотой;
- спекание селена с содой при различных температурах привело к образованию Na_2SeO_3 , Na_2SeO_4 . При повышенных температурах образовался красно-коричневый стеклообразный сплав, окрашенный селенидами щелочи;
- не обнаружены цинковые соединения селена и при спекании композиций сода-оксид цинка-селен;
- в спёках селена с сульфидом кадмия и содой при 850°C обнаружены сульфоселенид кадмия, сульфид кадмия и селенит натрия. Повышение температуры спекания до 1100°C приводит к улетучиванию сульфоселенида и сульфида кадмия.

Таким образом проведенные исследования подчеркивают важную роль щелочных компонентов шихты в сохранении, в про-

цессе синтеза, легколетучего селена. Оксид цинка не проявил химической активности по отношению к селену в условиях эксперимента.

5. Исследование влияния химического состава стекла на рубиновое окрашивание соединениями Cd , Se , S .

Экспериментальный материал получен на стеклах синтезированных в электрической и газопламенной печах. В электрической печи исследовали влияние на окраску стекол замены оксида цинка на оксид кальция, замены оксида кремния на оксид цинка и влияние восстановителей. Установлено, что постепенная замена ZnO на CaO при прочих равных условиях вела к ослаблению рубиновой окраски. Ослабление окраски сопровождалось потерей селена и серы. Постепенная замена $SiO_2 - ZnO$ от 5,3 до 27,3% вела к усилению рубиновой окраски до 17,3% ZnO . При содержании $ZnO = 18,3\%$ и более, стекла были бесцветны, несмотря на высокое аналитическое содержание селена и серы. Очевидно, при содержании $ZnO > 17,3\%$ в стекле происходят структурные изменения, резко изменяющие условия кристаллизации сульфоселенида кадмия. Ввод восстановителей в шихты малоцинковых стекол вызвал светло-рубиновую окраску в малоцинковом стекле (2,3% ZnO) и оранжево-желтую в бесцинковых. В газопламенной печи были сварены стекла одного молярного состава, но с разным MeO . Установлено, что Be , Mg , Ca , Se , Ba , Cd - стекла не окрашиваются при одинаковом, с Zn - стеклами, вводе красителей. Zn - стекла легко окрасились в рубиновый цвет. Причина отсутствия цвета в бесцинковых составах - потеря селена и серы. Ввод в шихты этих стекол 0,1% C привел к примерно-одинаковому оранжевому окрашиванию всех стекол. Химический анализ показывает примерно одинаковый остаток Se и S .

Дальнейшие экспериментальные варки в газопламенной печи были направлены на получение рубиновой окраски в известковых стеклах. За основу было принято стекло состава (мол%) 75,0 SiO_2 , 9,3 CaO , 15,7 Na_2O . Рубиновая окраска была получена при вводе 1,4% CdS и 2,5% Se (№6), а также 1,0% CdS и 4% Se (№10), что указывает на принципиальную возможность получения рубиновой окраски в известковых стеклах. С целью снижения ввода красителей проведена серия варок известковых стекол, с восстановителями ($K_2CuH_4O_6$, графит, Ag -порошок). Определено, что ввод восстановителей существенно

снижает потери Se и S и позволяет получить рубиновую окраску в известковых стеклах идентичную окраске в цинковых стеклах. Определены две группы красителей и восстановителей, рекомендованных для промышленного производства рубиновых стекол на известковых составах:

- I. I,0-I,2% CdS 0,5-0,7% Se графит 0,2%
 П. I,5-I,7% $CdCO_3$ 0,3-0,5% Se графит 0,2% S - 0,17-0,2%

В качестве оптимальных по интенсивности рубиновой окраски чистоте цвета и цветовому тону определены составы №33 и №34 содержащие по синтезу:

- №33 - CdS -I,0 Se -0,7 графит 0,2/мас %
 №34 - $CdCO_3$ -I,6 Se -0,45 графит 0,2/мас % S -0,17%

Исследование влияния вида щелочного иона при замене Li_2O - $Na_2O - K_2O$ в стекле состава: 75,0 SiO_2 , 9,3 ZnO , 15,7 Me_2O выявило ослабление рубиновой окраски от Li_2O и K_2O .

Рост щелочности стекла при замене SiO_2 на Na_2O в пределах содержания IF 7-22% Na_2O привел к обесцвечиванию стекла при 22% Na_2O . В обоих случаях ослабления окраски отмечается увеличение аналитического содержания Se . Полученные результаты подтверждают ранее сделанные нами выводы, что для окрашивания важно не общее количество Se и S , а только то их количество, которое кристаллизуется в стекле в виде гексагональной модификации сульфоселенида кадмия. Очевидно, в высокощелочных, как и в высокоосновных (многоцинковых) стеклах создаются условия не удовлетворяющие условиям кристаллизации необходимой формы $CdSe_xS_{1-x}$ -стекла бесцветны.

Таким образом рубиновую окраску в силикатных стеклах системы $SiO_2 - MeO - Na_2O$ можно получить в трех случаях:

- при условии использования ZnO в качестве MeO , в определенных условиях;
- на бесцинковых составах, при условии увеличения ввода в шихту Se ;
- на бесцинковых составах и примерно одинаковых с цинковыми стеклами концентрациях красителей по синтезу, при условии ввода в шихту восстановителей.

Анализируя изложенные экспериментальные данные можно сделать вывод, что рубиновая окраска силикатного стекла обуславливается двумя факторами: 1) созданием условий для сохранения в стекле в процессе варки достаточного количества Cd , Se , S - этого строительного материала для образования сульфоселенида кадмия, 2) созданием условий для

кристаллизации сульфоселенида кадмия в гексагональной модификации.

Первый фактор обеспечивается условиями варки, наличием ZnO в составе стекла, содержанием щелочей. Второй фактор обеспечивается степенью кислотности стекла - среды, в которой происходит кристаллизация сульфоселенида кадмия. То есть, процесс образования рубиновой окраски обуславливается единством и противоположностью двух факторов. Наравнявая щелочность или основность стекла мы увеличиваем остаток в стекле Se и S , но ухудшаем условия их кристаллизации в окрашивающее соединение $CdSe_xSi_{1-x}$. Увеличивая кислотность стекла мы способствуем кристаллизации $CdSe_xSi_{1-x}$, но уменьшаем аналитическое содержание Se и S в стекле. Между двумя этими факторами и должно быть определенное равновесие.

Практическим результатом исследования влияния состава стекла на способность его к рубиновому окрашиванию является разработка составов окрашивающих смесей и восстановителей, обеспечивающих рубиновую окраску бесцинковых силикатных стекол.

6. Роль оксида цинка, восстановителей и механизм образования рубиновой окраски в силикатных стеклах.

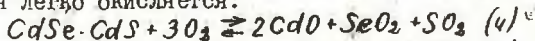
Термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе синтеза селеновых рубиновых стекол с участием красителей и полученный в ходе исследований экспериментальный материал показывают, что селен в процессе синтеза стекол различных составов связывается прежде всего с сульфидом кадмия, образуя сульфоселенид кадмия. Пробы на начальных стадиях стеклообразования окрашены. Кроме того, селен легко вступает в реакцию с содой.

$$3Se + 3Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2Na_2Se + Na_2SeO_3 + 3CO_2 \quad (1)$$

В дальнейшем, в реакциях силикатообразования выделяется элементарный селен

$$Na_2SeO_3 + 2Na_2Se + 3SiO_2 \rightleftharpoons 3Se + 3Na_2SiO_3 \quad (2)$$

В случае отсутствия кадмия и серы селен, выделенный по реакции (2) обеспечивает известную розалиновую окраску, при наличии кадмия, он связывается в сульфоселенид. Однако сульфоселенид кадмия легко окисляется:



В бесцветных стеклах без восстановителей реакция (4) приводит к полной потере Se и S , стекло обесцвечивается.

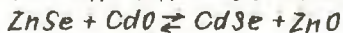
Наличие восстановителей в бесцинковых стеклах способствует снижению потенциала кислорода, что тормозит окисление сульфоселенида и приводит к восстановлению SeO_2 до элементарного селена. Восстановитель также способствует преимущественному образованию Na_2Se и Na_2SeO_3 , что приводит к увеличению вторично выделяющегося Se (реакции I-3) и образованию новых количеств сульфоселенида. Протекающие реакции восстановления обеспечивают сохранность в стекле достаточных для окраски количеств Se и S .

Цинк-содержащие стекла. Термодинамический анализ процессов протекающих в цинковых шихтах показывает, что первоочередной реакцией будет реакция образования сульфида цинка, затем сульфоселенида кадмия. То есть, образование окрашивающего соединения ($CdSe_xSi_{1-x}$) в цинк-содержащем стекле происходит в присутствии ZnS , который, окисляясь гораздо легче сульфоселенида кадмия, предохраняет его от окисления. Сульфид цинка оказывает восстанавливающее действие на SeO_2 выделяющийся в процессе окисления части селена и сульфоселенида.



При наличии в расплаве атомарного селена термодинамически возможна реакция: $2 ZnO + 3 Se \rightleftharpoons 2 ZnSe + SeO_2$.

В обменных реакциях Zn отдает Se кадмию по реакции



Таким образом, в цинк-содержащих стеклах, благодаря образованию сульфида цинка создаются условия, препятствующие окислению окрашивающего соединения, то есть ZnS действует аналогично восстановителям в бесцинковых стеклах. Кроме того, увеличению остатка Se , S в стекле благоприятствует способность Zn связывать их, при выделении в атомарном состоянии в реакциях силикатообразования, с последующей передачей в реакциях обмена.

7. Разработка режима термообработки сульфоселено-кадмиевых стекол с целью их глушения для производства смальт.

Изучение влияния параметров режима термообработки, а также концентрации красителей и восстановителей по синтезу на степень глушения проводили на стеклах состава (мол.%) $75,5 SiO_2$, $9,3 CaO$, $15,7 Na_2O$. Опытные работы по синтезу

смайлт велись по схеме:

варка цветного стекла — отливка расплава в формы — термообработка и отжиг.

Варку стекла вели в опытной печи по ранее приведенным режимам, отливку производили в графитовые формы, которые помещали в камерную печь, разогретую до температур термообработки. После выдержки заданного времени при температуре термообработки, печь отключалась и образцы подвергались естественной стужке вместе с печью до температуры окружающей среды. Установлено, что хорошее глушение достигалось в интервале температур 850–1000⁰С в течение 2–0,5 часов. Время термообработки находится в обратной зависимости от температуры. Чем выше температура термообработки, тем меньше время, необходимое для вызывания одинаковой степени глушения. Способность к глушению зависит и от количества красителей содержащихся в стеклах. Чем выше концентрация красителей, тем ниже температура и короче время термообработки. Знание этой зависимости позволяет, исходя из конкретных условий, выбрать тот или иной режим термообработки. Получены, в зависимости от вводимых красителей, смайлты рубинового, желтого, коричневого цветов.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЕ АПРОБИРОВАНИЕ БЕСЦИНКОВЫХ СЕЛЕНОВЫХ РУБИНОВЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВИТРАЖЕЙ И СМАЙЛТ

Промышленное апробирование синтезированных селеновых рубинов стекла проводилось на стеклозаводе "Неман". Были использованы составы №33 и №34. Варка проводилась в горшках емкостью 150 и 200 литров в 2-х и 14-и — горшковой печах. Температура варки составляла 1400–1450⁰, длительность — 9 и 12 часов. В качестве сырьевых материалов использовались кварцевый песок, сода, мел; в качестве красителей — селен, кадмий сернистый, сера, кадмий углекислый. В качестве восстановителей — графит литейный.

Промышленные варки составов №33 и №34 показали, что опробованное стекло имели хорошие варочные и выработочные свойства равномерно окрашены в интенсивный рубиновый цвет и соответствуют требованиям ТУ 21-БССР 107-74 "Стекло для витражей." На 2-х горшковой печи опробована технология производства смайлты красного цвета методом термообработки бесцинкового селен-рубинового стекла №34. Стекломассу отливали

в графитовые формы и помещали вместе с формами в камерную печь. Температура термообработки - 950°C, длительность - 1 час. Отжиг образцов совмещался с естественной студкой печи. В результате промышленного апробирования установлено, что при термообработке стекло №34 хорошо загнулось и окрашивалось в сочный рубиновый цвет. Испытания образцов смальты на морозостойкость, термостойкость, химстойкость показало их соответствие требованиям ТУ 21-23-140-81 "Смальта глуше-ная цветная." В настоящее время бесцинковые селеновые рубиновые стекла внедрены на стеклозаводе "Неман" для производства витражей и смальт.

Свойства синтезированных рубиновых стекол и смальт.

Таблица №1

| Наименование свойств | Единица измерения | Показатели свойств | | | |
|---|-------------------|--------------------|------------|---------------|-------|
| | | стекло №33 | стекло №34 | Смальты № 200 | № 203 |
| Температура варки | °К | 1673 | 1665 | 1673 | 1665 |
| Продолжительность варки | сек. | 32400 | 32500 | 32400 | 32500 |
| Температура термообработ. | °К | - | - | 1273 | 1173 |
| Длительность термообработ. | сек. | - | - | 1800 | 3600 |
| Цветовой тон | нм | 630 | 619 | 625 | 615 |
| Чистота тона | % | 97 | 98 | 94 | 95 |
| Блеск | % | 75 | 76 | 80 | 81 |
| Плотность | Н/м3 | 24700 | 24700 | 24700 | 24700 |
| Устойчивость к воде гидролитический класс | | III | III | III | III |

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические исследования природы и состава центров окраски селеновых рубиновых стекол с привлечением спектрального рентгеновского микроанализа, оптической и электронной микроскопии, рентгенофазового анализа. Установлено, что в состав центров окраски входят ионы Cd, Se, S и практически отсутствуют ионы Zn .
2. На основе анализа кривых распределения интенсивности рентгеновского излучения элементов по сечению красящих частиц и растрового изображения поверхностной структуры стекол определено геометрическое строение центров окраски:

Последние имеют переменное сечение, представляя собой шести-гранные таблитчатые образования с постепенно возрастающей к периметру частиц толщиной.

3. При изучении процесса термической наводки цвета в предварительно закаленных бесцветных стеклах установлен фазовый переход твердого раствора сульфоселенида кадмия из кубической модификации в гексагональную, происходящий при температуре выше 500°C. Процесс наводки цвета не сопровождается изменением химического состава центров окраски.
4. Химико-аналитическим и спектральным, рентгенофазовым и рентгеновским микроанализом определен состав твердых растворов центров окраски рубиновых стекол. Соотношение CdS : $CdSe$ в составе сульфоселенида кадмия примерно (55-50): (45:50).
5. На основе исследования взаимодействия селена с отдельными компонентами шихты, влияния химического состава стекла на степень окрашивания селеносодержащих стекол сделан вывод о возможности получения селеновых рубиновых стекол без введения оксида цинка. Разработанный бесцинковый состав селенового рубина внедрен в стекольном заводе "Неман" для производства витражей и смальт.
6. Выполнен термодинамический анализ реакций компонентов шихты с окрашивающими соединениями в селеносодержащих стеклах, на основе которого дана интерпретация роли оксида цинка и восстановителей при образовании центров окраски.
7. Установлено, что глушение селеновых рубиновых стекол при термообработке обусловлено только ростом размеров центров окраски и не сопровождается фазовыми превращениями и изменениями химического состава их. На основе исследования глущей фазы в селеновых рубиновых стеклах разработаны режимы термической обработки стекол с целью получения смальт без введения специальных глущителей. Производство смальт освоено на стекольном заводе "Неман".
8. По результатам работы получены авторские свидетельства №393916, №945098 и одно положительное решение на авторское свидетельство. Результаты работы внедрены на стекольном заводе "Неман". Экономический эффект составляет 131,44руб. на 1тн витражного стекла, 291,56руб. на 1тн смальты или 12510 руб. по объему внедрения.

Материалы диссертационной работы докладывались на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава БТИ им.С.М.Кирова(Минск 1981,1982,1983,1984,1985), на научно-техническом Совете стеклозавода "Неман"(1984г.).

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Синевич А.К., Бобкова Н.М., Русак В.И. Изучение условий образования кристаллических включений в сульфоселенокадмиевых стеклах - в сб.:Стекло, ситаллы и силикаты.Минск: Вышэйшая школа,1982, вып.ІІ, с.22-26.
2. Синевич А.К. Смальты на основе сульфоселеночкадмиевых стекол. - в сб.:Стекольная промышленность.Москва,1982, вып.ІО с.14-16.
3. Синевич А.К., Бобкова Н.М., Русак В.И. Исследование кристаллических включений в селеносодержащих силикатных стеклах методами микрорентгеноспектрального анализа. - Физика и химия стекла, 1982, №6 с.715-720.
4. Бобкова Н.М., Синевич А.К., Русак В.И. Влияние химического состава стекла на способность его к окрашиванию соединениями Cd , Se , S . Стекло и керамика,1983, №3, с.15-17.
5. Бобкова Н.М., Синевич А.К. Исследование процесса наводки цвета в стеклах типа селенового рубина. - Физика и химия стекла, 1984, №3, с.337-344.
6. А.С. 893916(СССР). Красное стекло А.К.Синевич,В.И.Русак, Н.Ф.Пашук - Опубл. в Б.И. 1981, №48
7. А.С. 945098(СССР) Способ получения желто-красных смальт. А.К.Синевич,Н.М.Бобкова,Л.М.Силич - Опубл. в Б.И.1982 №27.

Александр Константинович Синевич

Разработка селеновых рубиновых стекол для
производства витражей и смальт.

Подписано в печать 03.04.85 АТ 17148 .Формат 60x84 1/16.

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

Уч. - изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 272. Бесплатно.

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

220630. Минск, Свердлова, 13.