

12. Г. О. Карапетян, А. Л. Рейхшахрихт. Люминесцирующие стекла как материал для оптических квантовых генераторов. Неорганические материалы, 1967, № 2, 217.

13. В. В. Варгин. Производство цветного стекла. М.—Л., 1940, 94—97.

14. И. И. Китайгородский. Крашение и глушение стекла. М., 1935, 42—51.

15. В. Вейль. Окрашенные стекла. Шеффилд, 1951.

С. Г. КОВЧУР, А. П. ГАИДУК, З. Е. КОВЧУР

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАЛОСВИНЦОВЫХ СТЕКОЛ

По литературным данным, зарубежные заводы сортовой посуды длительное время работали на составах хрустальных стекол, приведенных в табл. 1.

Таблица 1
СОСТАВЫ ХРУСТАЛЬНЫХ СТЕКОЛ, ВЕС %

Окислы	SiO ₂	PbO	BaO	ZnO	K ₂ O	Na ₂ O (селитрой)
Стекло А	51,00	30,00	3,00	3,00	11,00	2,00
Стекло Б	67,00	10,00	3,00	3,00	15,00	2,00

Однако в результате варки стекол в лабораторных и производственных условиях на Борисовском стекольном заводе им. Ф. Э. Дзержинского оказалось, что стекло Б обладает повышенной склонностью к образованию камней и свилей, в результате чего не может быть использовано в производстве. Поэтому авторы поставили своей целью синтезировать хрустальные стекла с малым содержанием окиси свинца, не нарушив в основном тех свойств, которыми характеризуются хрустальные стекла. При разработке рациональных составов малосвинцовых хрусталей учитывалась реальная возможность образования свилей и камней в свинцовокалиевосиликатных стеклах. Изучение качества свинцовокалиевосиликатных стекол позволило установить наиболее распространенные пороки стекла в виде белых контактных камней, которые состоят из щелочных алюмосиликатов лейцита и карнегита; камней тяжелой фракции песка в виде отдельных разбросанных зерен природного силлиманита и кианита и глиноземистой свиля.

По мнению некоторых исследователей [1], следует отличать контактные камни от муллитизированной шамотной крошки по той причине, что контактные камни не свидетельствуют еще о разрушении тела горшка, а являются продуктом разрушения вторичных контактных наслоений, возникающих на поверхности горшка в процессе варки. Контактные камни можно устранять в стекле при том же качестве огнеупоров горшка путем ограничения толщины контактных слоев, которые в зависимости от тех или иных условий варки могли то появляться, то исчезать на поверхности горшка. В случае появления в стекле устойчивой муллитизированной шамотной крошки необходимо улучшить качество огнеупора, изменяя или способ его производства или состав.

Толщина слоя контактных образований изменяется от состава стекла и прежде всего от соотношения и концентрации в нем щелочей Na_2O ; K_2O , от степени чистоты K_2CO_3 , так как примеси соединений серы и хлоридов в поташе способствуют нарастанию контактных масс на огнеупоре, от температурного режима варки. Причем уменьшение толщины слоя достигается повышением максимальной температуры варки и снижением температуры засыпки шихты до 1360° вместо 1420° , так как растворение контактных масс происходит при этих условиях более интенсивно.

Наиболее агрессивным фактором в растворении лейцитокарнегиитовых масс является Na_2O в связи с тем, что окись натрия может изменять начальную температуру кристаллизации лейцита с 1650° до 1100° , в результате чего контактные наслоения на огнеупоре становятся менее устойчивыми и при растворении дают глиноземистую свиль.

Установлено, что, изменяя в стекле соотношения $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$, можно влиять на процесс камнеобразования и находить оптимальные составы для данных условий варки. Однако нельзя допустить полного удаления контактного слоя, так как он надежно защищает огнеупор от разрушающего действия стекла. По этой причине можно рекомендовать вводить в состав малосвинцовых стекол щелочные окислы $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$ в соотношении 3,0 : 14.

Содержание в песке Al_2O_3 до 0,04 вес. % приводит к образованию глиноземистых минералов в виде силлиманита и кианита, которые, задерживаясь в зоне варки, дают обильные шихтные камни величиной до 0,25 мм с показателем преломления до 1,678. Зерна силлиманита и кианита хорошо раство-

ряются в стеклах с повышенным содержанием окисей натрия и калия. Это касается и кальциевонатриевосиликатных стекол.

При синтезе новых составов малосвинцовых стекол нами учитывались указанные особенности, а также то, что в малосвинцовых калиевых хрусталях усиливается тенденция к кристаллизации, что сопровождается повышенной свильностью.

Путем изучения прежних составов, необходимых расчетов и изучения оптических и физико-химических свойств малосвинцовых характеристик стекол, авторы [2, 3] пришли к выводу, что составы синтезированных малосвинцовых стекол, приведенные в табл. 2, можно применять в промышленных масштабах для производства изделий сортовой посуды и художественного стекла.

Таблица 2

СОСТАВЫ СИНТЕЗИРОВАННЫХ МАЛОСВИНЦОВЫХ СТЕКОЛ

Окислы	Стекло 1			Стекло 2		
	свинцовокалиевосиликатное			свинцовокалиевокальциевосиликатное		
	шихта			шихта		
	вес. %	сырье	кг	вес. %	сырье	кг
SiO ₂	61,00	Кварцевый песок	61,74	60,20	Кварцевый песок	60,93
PbO	13,00	Свинцовый сурик	13,31	9,80	Свинцовый сурик	10,04
K ₂ O	15,00	Поташ	22,88	14,00	Поташ	21,35
B ₂ O	1,00	Бура	2,74	1,50	Бура	4,10
BaO	5,00	Углекислый барий	6,96	7,00		9,74
ZnO	3,00	Цинковые белила	3,00	3,00	Цинковые белила	3,00
CaO	—	Мел	—	3,00	Мел	5,55
Na ₂ O	2	Натриевая селитра	5,95	1,50	Натриевая селитра	4,19
Итого.	100,0		116,58	100,00		118,90

На синтезированных составах малосвинцовых хрусталей нами детально исследовались оптические, термические и кристаллизационные свойства (табл. 3 и 4).

Таблица 3

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛОСВИНЦОВЫХ ХРУСТАЛЕЙ

Номера стекло	Плотность, ρ , г/см ³	Показатель преломления	Средняя дисперсия	Коэффициент дисперсии	Пропускание дисперсии в диа- пазоне волн 400— 750 н.м., %
1	2,769	1,541	1240	44,6	93,1
2	2,751	1,530	1236	44,9	92,8

Из табл. 3 видно, что показатели преломления и средние дисперсии этих стекол симбатны друг другу.

Таблица 4

ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ МАЛОСВИНЦОВЫХ ХРУСТАЛЕЙ

Номера стекло	Термостой- кость, °С	$\alpha \cdot 10^7, \frac{1}{град}$	Температура кристаллизации $t_{кр}, °С$	Температурная область кристал- лизации $\Delta t_{кр}, °С$	Температура начала размягче- ния, °С
1	93,4	97,0	—	—	505
2	95,0	95,0	—	—	507

При изучении кристаллизационных свойств обращает на себя внимание факт, что малосвинцовые стекла с содержанием PbO 9,8 и 13,0 вес. % не имеют даже признаков кристаллизации в виде кристаллизационной пленки. Это свидетельствует о том, что нами правильно синтезированы исходные составы малосвинцовых хрусталей и структура этих стекол приближается к структуре «идеальных» стекол [4].

Улучшению колера и светопрозрачности неокрашенных хрустальных стекол в значительной степени способствует правильный подбор физических и химических обесцвечивателей. На 300 кг стекла используется только 0,7 г закиси никеля. Хрустальные стекла варили при слабоокислительной среде в каолиновом горшке емкостью 300 кг, процентное соотношение шихты и боя 50:50. Первая засыпка производилась при температуре 1430°, вторая — через четыре часа при температуре 1440°. Бурление малосвинцовых стекол не применялось.

Анализируя оптические и физико-химические характеристики синтезированных стекол (см. табл. 3 и 4), приходим к следующему основному выводу. Полученные стекла по своим основным свойствам мало отличаются от стекол со значительным содержанием окиси свинца, а по некоторым характери-

стикам значительно превосходят их (кристаллизационные свойства, коэффициент термического расширения и т. д.).

Составы синтезированных нами малосвинцовых стекол внедрены в производство на Борисовском стекольном заводе им. Ф. Э. Дзержинского и на стекольном заводе «Неман» для массового выпуска изделий сортовой посуды и декоративно-художественных изделий.

Литература

1. Н. А. Шмелева. Бюлл. ВНИИСВ, 1956, № 4 (3).
2. С. Г. Ковчур. «Стекло и керамика», 1963, № 5, стр. 31—34.
3. С. Е. Савицкий и др. «Промышленность Белоруссии», 1970, № 9, стр. 46—48.
4. С. Г. Ковчур. Исследование влияния окиси празеодима в присутствии окислов Со, Ni и Сг на спектральную абсорбцию и некоторые физико-химические свойства силикатных стекол. Канд. дисс. БПИ, Минск, 1968.

С. Г. КОВЧУР, А. П. ГАЙДУК, С. Е. САВИЦКИЙ

ОКРАШИВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ СОЕДИНЕНИЯМИ ВАНАДИЯ

Ванадий как колорант схож с хромом и ураном, хотя с последним в меньшей степени. В различных стеклах ванадий может проявлять высшую и низшую степени валентности, образуя анионы или катионы. Кривые спектрального поглощения зеленого ванадиевого стекла идентичны с кривыми поглощения хромовых стекол [1].

Интересна роль в стекле ванадия как активатора. Его окислительно-восстановительное равновесие $V_2O_3 \rightleftharpoons V_2O_5$ можно сравнить с равновесием между $Cr_2O_3 \rightleftharpoons CrO_3$, но для ванадия равновесие смещается больше в сторону V_2O_5 . V_2O_3 обуславливает окрашивание стекла в зеленый цвет, V_2O_5 — в коричнево-желтый. Как и для хромосодержащих стекол, здесь также на состояние окислительно-восстановительного равновесия влияет атмосфера печи, температура варки и кислотность основного стекла.

Образование V_2O_5 в стекле обуславливает сильное поглощение в ультрафиолетовой части. Благодаря этому свойству ванадиевые стекла очень часто применяются в производстве защитных очков.