

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна»

На правах рукописи

Рыбакова Мария Евгеньевна



СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ГЛУШЕНЫХ СТЕКОЛ
И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ГОТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Жукова Л.Т.

Санкт-Петербург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ПО СОСТОЯНИЮ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	12
1.1 Исторический опыт применения глушеных и опаловых стекол.....	12
1.2 Современные производства стекол	17
1.3 Определение понятия глушеного стекла	19
1.4 Процесс глушения стекла фосфорным ангидридом.....	22
1.5 Фазовый состав и структура молочных стекол с введением фосфатами.....	26
1.6. Опаловые стекла, заглушённые фторидами	29
1.7 Процесс глушения стекол коллоидными красителями	35
1.8 Введение оксида фосфора в состав оптического стекла.....	38
1.9 Выводы по главе 1	40
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	42
2.1 Расчет химического состава для синтеза стекол	42
2.2 Материалы.....	43
2.3 Эксперимент	45
2.4 Исследовательское оборудование	47
2.5 Выводы по главе 2.....	58
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛУШЕНЫХ СТЕКОЛ	60
3.1 Исследование физико–химических свойств синтезированных стекол	60
3.1.1 Исследование коэффициента термического линейного расширения глушеных стекол и расчет режимов термообработки	60
3.1.2 Определение плотности.....	65
3.1.3 Определение химической устойчивости стекол	67

3.2 Исследование физико – механических свойств глушенных стекол	69
3.2.1 Исследование твердости синтезированных глушенных стекол	69
3.2.2 Исследование прочности синтезированных глушенных стекол	69
3.3. Исследование структуры синтезированных стекол.....	70
3.3.1 Проведение дифференциально-термического анализа	70
3.3.2 Кристаллизационная способность стекол	73
3.3.3. Качественный рентгенофазовый анализ	75
3.4 Колористические характеристики исследуемых стекол	85
3.4.1 Спектрофотометрический метод измерения цвета.....	85
3.5 Оптические характеристики.....	86
3.6 Выводы по главе 3.....	89
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА СВИНЦА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОЛОРИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРУЕМЫХ СТЕКОЛ	91
4.1 Исследуемые количества оксида свинца	91
4.2 Исследование влияния состава синтезированных стекол на дилатометрические свойства	92
4.3 Определение плотности.....	93
4.4 Определение химической устойчивости	93
4.5 Исследование структуры стекол рентгенофазовым анализом	94
4.6 Исследование колористических свойств синтезированных стекол.....	96
4.6.1 Определение белизны	96
4.6.2 Определение блеска	98
4.7 Выводы по главе 4.....	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	104
ПРИЛОЖЕНИЕ А Свидетельство о государственной регистрации базы данных	115
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт о внедрении в производство.....	116
ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт о внедрении в учебный процесс	117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Стекло — уникальный материал, один из первых, полученный людьми более четырех тысячелетий назад. Его уникальные свойства, такие как прозрачность и пластичность дают возможность разработке разнообразных изделий по форме и размерам. Технологический путь развития стекла раскрыл множество граней этого материала.

В настоящее время в России наиболее востребованными являются стекла технического и бытового назначения. Технические стекла используются в строительстве, в машиностроении, в мебельной промышленности. Такие стекла должны обладать высокими физико-химическими и физико-механическими свойствами.

Стекла бытового назначения используются для разнообразного применения. Тарные стекла используются в пищевой, медицинской и парфюмерной промышленности в огромных объемах, так как обладают высокой химической стойкостью. Декоративные стекла используются для создания предметов интерьера и искусства, начиная от статуэток, заканчивая репликами драгоценных камней.

В настоящее время в России ведутся разработки высокотехнологичных стекол для оборонной, военной и космической промышленности. Особый интерес вызывают новые составы стекол с высокими физико-химическими, физико-механическими, оптическими и с расширенным спектром колористических свойств.

Следует отметить недостаточность научной информации о физико-химических, физико-механических, оптических и колористических свойствах технических стекол, применяемых в настоящее время. Поэтому существует проблема разработки научно - методической основы, обеспечивающей возможность моделирования заданных свойств существующих стекол и новых составов синтезированных стекол.

Исследование взаимосвязи структуры и свойств стекол позволит увеличить диапазон колористических свойств, систематизировать дилатометрические, физико-химические, физико-механические, оптические свойства и сформировать базу данных. Это обеспечит возможность более широкого использования синтезированных стекол при изготовлении изделий технического и бытового назначения, а также художественных изделий, что подтверждает актуальность данного научного направления.

Степень разработанности темы исследования

Большой вклад в решение проблем стекол внесли:

- об исследовании технологии глушения стекол: Павлушкин Н.М., Даувальтер А. Н., Швайко - Швайкова Т. П.;
- об исследовании физико-механических и оптических свойств: Бартенев Г. М., Кокорина В. Ф., Галахов Ф. Я., Варшал Б. Г., Бобкова Н. М., Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Шатинский В. Ф.;
- о колористической оценке цвета: Гуревич М.М., Кривошеев М.И., Кустарев А.К., М.Д. Фершильд, Джадд Д., Вышецки Г., Агюстон Ж.;

В результате проведенного изучения работ вышеупомянутых ученых было выявлено недостаточно полное изучение механизма глушения стекол с введением в состав стекла нескольких глушителей одновременно, а также ограниченность информации по колористическим и оптическим свойствам стекол.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования является процесс синтеза стекла с различным содержанием глушащих элементов.

Предметом исследования являются качественные и количественные характеристики физико-химических, физико-механических, эксплуатационных, оптических и колористических свойств синтезированных стекол.

Цели исследования

Целью исследования является разработка новых составов и технологии получения глушеных стекол с заданными свойствами для изготовления изделий профильного технического назначения, а также для изготовления изделий

бытового применения.

Идея заключается в установлении механизма взаимосвязи между химическим составом и функциональными свойствами исследуемых стекол, при введении в их состав нескольких глушителей одновременно.

В соответствии с указанной целью были поставлены и решены следующие **задачи:**

- исследование механизма глушения стекол щелоче - силикатной системы с применением в качестве глушителей ионов фосфора и фтора;
- разработка экспериментальной установки для синтеза стекол;
- установление зависимости физико-химических, физико-механических, эксплуатационных, оптических и колористических свойств стекол от их химического состава;
- исследование влияния технологических параметров синтеза стекол на структуру синтезированных стекол.

Научная новизна

1. Определены механизмы глушения синтезированных стекол в щелоче - силикатной системе с введением в состав ионов фтора и фосфора.
2. Установлена зависимость влияния содержания глушащих ионов фтора и фосфора на физико-химические, физико-механические, эксплуатационные, оптические и колористические свойства стекол.
3. Разработаны новые составы стекол технического назначения, содержащие оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, ионы фосфора и фтора, обеспечивающие высокие функциональные свойства готовых изделий.

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение по следующим пунктам:

1. Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на

функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной).

2. Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах.

3. Разработка научных основ выбора металлических, неметаллических и композиционных материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации деталей, изделий, машин и конструкций.

16. Создание металлических, неметаллических и композиционных материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: агрессивные среды, электрические и магнитные поля, повышенные температуры, механические нагрузки, вакуум и др.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Сформулированы научные положения, позволяющие установить механизмы глушения синтезированных стекол в щелоче-силикатной системе с введением в состав ионов фтора и фосфора, что дало возможность найти новые решения увеличения диапазона колористических, физико-химических, физико-механических, и оптических свойств технического стекла.

2. Разработаны составы глушенных стекол, за счет введения в них ионов фтора и фосфора, обладающие высокой твердостью и прочностью, что позволяет использовать данные стекла в роли облицовочных материалов различного назначения.

3. Сформирована база данных свойств глушенных стекол, которые могут быть использованы при проектировании изделий или продукции с заданными свойствами. Свидетельство о государственной регистрации базы данных

представлено в приложении А.

4. Разработанные составы стекол, с введением глушащих элементов в малых концентрациях, могут быть использованы в качестве светофильтров. Акт о внедрении на предприятии ОА «ЦНИИ «Электрон» от 15.04.2024 г. представлен в приложении Б.

5. Результаты диссертационной работы были приняты для использования в учебном процессе ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна». Акт о внедрении в учебный процесс от 08.04.2024 г. представлен в приложении В.

Методология и методы исследования

Анализ отечественных источников по теме введения в состав стекла глушащих элементов, синтезирование стекол с заданными свойствами.

Синтезирование стекол и их экспериментальные исследования коэффициента термического расширения, плотности молекулярной структуры, химической устойчивости, твердости, прочности при изгибе, кристаллизации, оптических показателей, колористических и дилатометрических свойств.

Положения, выносимые на защиту

1. Введение в составы стекол в качестве глушащих элементов ионов фосфора и фтора в количестве от 0 до 15 мас. %, оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов в количестве от 0 до 5 мас. % позволяет получить стекла, обладающие высокими физико-механическими, физико-химическими свойствами; введение в составы стекол оксида свинца в количестве от 0 до 20 мас. % позволяет получить высокие оптические и колористические свойства.

2. Установленные впервые зависимости между химическим составом синтезированных стекол и полученными показателями плотности, твердости, предела прочности, класса химической устойчивости, кристаллизации позволило найти новые решения увеличения диапазона колористических, физико-химических, физико-механических и оптических свойств технического стекла.

Степень достоверности результатов исследования и обоснованность основных положений и выводов диссертационной работы обеспечивается

применением современных методов исследования, статистической обработкой экспериментальных данных, положительными результатами апробации в публикациях, докладах на международных и всероссийских конференциях, выставках, производственных испытаний.

Апробация результатов работы была проведена на научных конференциях, где получила положительную оценку.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах:

- Региональная конференция – Научная школа молодых ученых для научно – исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно – технологическое сотрудничество в области химии для развития северо-западного региона России», Санкт – Петербург, 2015 г.;

- Всероссийская конференция «Неорганическая химия – фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композитных материалов», Санкт – Петербург, 2016;

- Региональная конференция – Научная школа молодых ученых для научно – исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно – технологическое сотрудничество в области химии для развития северо-западного региона России», Санкт – Петербург, 2016 г.;

- Всероссийская научная конференция «Традиции и инновации», Санкт – Петербург, 2016г.;

- Всероссийская научно – практическая конференция «Технология художественной обработки материалов», Санкт – Петербург, 2022 г.;

международных:

- Научная конференция с международным участием «Неделя науки – 2016», Санкт – Петербург, 2016 г.;

- Международная конференция «Стекло: наука и практика», Санкт – Петербург, 2017 г.;

- Международная научно-практическая конференция, посвященная памяти Гамова Евгения Степановича и 25-летию со дня основания кафедры дизайна и

художественной обработки материалов «Перспективы развития современного дизайна в контексте художественно – эстетических проблем», Липецк, 28 – 30 ноября 2022 год.

- XV международная научно-практической конференция вузов России «Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов», Санкт-Петербург, 17–22 апреля 2023 год.

- XVI международная научно-практической конференция вузов России «Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов», Санкт-Петербург, 15–20 апреля 2024 год.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; проведении исследований, обработке и анализе результатов. Автору непосредственно принадлежит обобщение полученных данных, разработка методологических подходов и формулировка основных выводов.

Публикации

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 15 печатных работах (26 - 31, 66 - 74), в том числе в 4 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (Приложение А).

Структура диссертации

Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 92 наименования и 3 приложений. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка и 33 таблицы.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ПО СОСТОЯНИЮ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Исторический опыт применения глушеных и опаловых стекол

Первое упоминание о стекле, в состав которого введены фосфаты и фториды относится к концу XIV века. Такое стекло называли глушеным, т.к. оно было не прозрачным. Впервые такое стекло появилось в Венеции.

Производство цветного глушеного стекла имеет богатую традицию, связанную с мозаичным искусством Венеции XI века. Мозаика представлена на рисунке 1.

Такое стекло считалось высшим достижением венецианского производства стекла. Его получали путем многократного нагревания и перемешивания стеклянной массы с последующей повторной термообработкой, в которую в качестве красителя добавляли оксиды различных металлов.

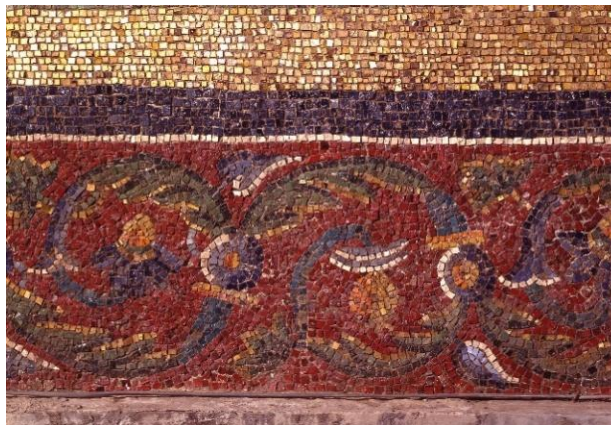


Рисунок 1 – Стеклоянная Венецианская мозаика XI века (иллюстративный материал заимствован из общедоступных ресурсов интернета, не содержащих указаний на авторов этих материалов и каких-либо ограничений для их заимствования)

С конца XV века технология производства глушеного стекла, химический состав которого был известен еще древнеегипетским мастерам возрождалась. В эпоху античности ее применяли для изготовления мозаик, камней, а также для производства стеклянных сосудов с последующей каменной резьбой.

В эпоху ренессанса технологию глушения стекол стали применять в связи с тем, что молочное стекло было подобно китайскому фарфору, который был

завезен в Венецию из Китая в XIII веке. В XV столетии драгоценные китайские вазы украшали дома многих зажиточных венецианцев, но для других итальянских и европейских ценителей роскоши они долго оставались малодоступными [24].

Самые ранние документальные сведения о производстве глушеного стекла в Венеции (Мурано) датировались серединой XIV века. Стекла применяли для изготовления мозаики. Их называли «атимум» (латинская форма «латтимо» — молоко). Более частые свидетельства производства латтимо встречаются во многих документах второй половины XV — XVI веков. Пример мозаичного панно представлен на рисунке 2.



Рисунок 2 – Мозаичное панно под названием "Посещение", Венеция XIV век (иллюстративный материал заимствован из общедоступных ресурсов интернета, не содержащих указаний на авторов этих материалов и каких-либо ограничений для их заимствования)

Формы из глушеного стекла были разнообразны, изделия можно было использовать для бытового назначения [7, 14].

Но уже в начале XVII века распространялось полупрозрачное, так называемое опаловое или опалесцирующее (сияющее) стекло. Для его глушения применяли жженую кость или олений рог, иногда добавляли мышьяк. Опаловые стекла ценили за восхитительный нежно - голубой оттенок, они сохраняли популярность до конца столетия. Изделия из опаловых стекол представлены на рисунке 3.

Развитие технологий изготовления глушённых стёкол в России связано с

именами нескольких известных деятелей науки и искусства конца XVIII — начала XIX веков.



а



б



в

Рисунок 3 – Изделия из опалового стекла: а – пудреница. Мурано Италия XVI век; б – шкатулка. Мурано Италия XVI век; в – сахарница. Мурано Италия XVI век (иллюстративный материал заимствован из общедоступных ресурсов интернета, не содержащих указаний на авторов этих материалов и каких-либо ограничений для их заимствования)

Технология производства глушёных стёкол впервые появилась в России на Потёмкинском заводе в начале 1780-х годов. Её создание связывают с именем российского мастера Ефрема Карамышева, который ознакомился с английской рецептурой варки цветных стёкол. Технология, разработанная Карамышевым, базировалась на введении в стеклянную массу жженой кости, что обеспечивало особые свойства продукта. Такие стекла называли «костяная материя».

Костяные стекла представляют собой калийно-свинцовые составы, содержащие белый мышьяк и фосфат кальция (кость), что позволяло получать уникальную структуру материала. Важной особенностью является практически полное отсутствие кальция, что предполагает использование калийной селитры вместо традиционного поташа. Это подтверждает гипотезу о следовании рецептурам, предложенным ранее немецким учёным Гольтвиным.

Самым известным применением костяных стёкол стало оформление внутренних помещений Зубовского флигеля Екатерининского дворца. Интерьеры, созданные архитекторами Ю.М. Фельтеном и Ч. Камероном, включали отделочные материалы из глушёных стёкол. Например, синий

кабинет-табакерка и опочивальня императрицы Екатерины II были украшены таким образом. Эти помещения стали первыми примерами использования нового типа стекла в оформлении интерьеров. Интерьеры представлены на рисунке 4.



а



б

Рисунок 4 – Зубовский корпус Екатерининского дворца: а –табакерка

Екатерины II; б –покои Екатерины II (иллюстративный материал заимствован из общедоступных ресурсов интернета, не содержащих указаний на авторов этих материалов и каких-либо ограничений для их заимствования)

Производство глушёных стёкол на Потёмкинском заводе продолжилось и в последующие десятилетия. Так, в 1790-е годы произошло увеличение объёмов выпуска продукции, а сама рецептура претерпела изменения, направленные на повышение содержания свинца в составе. Этот новый рецепт стал стандартом для дальнейшего производства аналогичных материалов.

Таким образом, развитие технологий производства глушёных стёкол в России прошло путь от заимствования иностранных рецептов до самостоятельного совершенствования состава и методов изготовления. Использование таких стёкол позволило создать уникальные произведения архитектуры и декоративного искусства, ставшие символами эпохи Просвещения в стране [8, 87, 25].

Так же конец XVII века ознаменовался важными достижениями в области стекловарения, особенно касающимися включения новых компонентов, таких как фосфор и бор. Эта эпоха характеризуется значительным прогрессом в понимании химического состава стекла и совершенствованием методик его

приготовления.

Одним из ключевых источников информации о развитии стекловарения в этот период является труд немецкого алхимика Иоганна Конрада Кункеля, опубликованный в 1689 году. В своей работе Кункель подробно описал различные компоненты, используемые в производстве стекла, среди которых особое внимание уделено борной и фосфорной кислотам.

Первые стекла, полученные с добавлением соединений фосфора, обладали рядом уникальных свойств:

- Высокая химическая и физическая однородность.
- Специфические оптические характеристики, делающие такие стекла полезными для научных исследований и практических применений.
- Возможность варьировать прозрачность и окраску благодаря различным концентрациям добавок.

Фосфатные стекла имели содержание фосфора около 5 масс.%, что создавало особую кристаллическую структуру, влияющую на их прочность и устойчивость к внешним воздействиям.

Помимо фосфора, важное место занимала борная кислота, используемая для улучшения качества стекла. Согласно исследованиям Кункеля, боросиликатные составы оказывались близкими по характеристикам к современным видам оптического стекла (крона). Основные преимущества таких композиций заключались в следующем:

- Повышенная стойкость к термическим ударам.
- Улучшенные оптические показатели, позволяющие применять данные стекла в сложных приборах и инструментах.

Новые типы стекол нашли широкое применение в разных областях:

- Оптике и приборостроении.
- Архитектурных конструкциях и декоративных элементах интерьера.
- Научных исследованиях и экспериментах, связанных с изучением света и тепловых явлений.

Таким образом, конец XVII века отмечен серьезными научными

открытиями и технологическими инновациями в сфере стекловарения. Работы таких ученых, как Кункель, заложили основы современных подходов к созданию специализированных видов стекла, используемых и сегодня в науке и промышленности.

1.2 Современные производства стекол

В настоящее время стекольная промышленность России испытывает серьезные трудности. Сокращение крупных производств на фоне политической ситуации в стране привело к падению объемов выпускаемой продукции. 90 % всего выпускаемого в России стекла приходится на стекло, имеющее техническое, архитектурно - строительное и бытовое назначение: стекло для оборонной промышленности, оптическое стекло, электротехническое стекло, химико-лабораторное, приборное стекло, тарное стекло.

Наибольший интерес вызывают технические стекла узкой направленности для использования в отечественных разработках. На данный момент в России стекольный промышленный комплекс образуют следующие предприятия:

1) ООО «БСЗ» – Боярский стекольный завод, выпускающий закаленное, тонированное стекло и триплекс для автомобильной и строительной промышленности;

2) ОАО «Салаватстекло» представляет собой предприятие, которое специализируется на выпуске листового стекла для применения в производстве мебели, торгового оборудования, стеклопакетов, стекла для изготовления тарной посуды, декоративного стекла и закаленного стекла;

3) ОАО «Саратовстройстекло» - предприятие, выпускающее крупногабаритное листовое стекло, применяя флоат-способ, продукция Саратовского стекольного завода использовалась при строительстве таких известных объектов, как Кремлевский дворец съездов, Останкинская телебашня, гостиница «Россия» и многих других;

4) ООО «Пилкингтон Гласс» является крупнейшим производителем стекольной продукции в Москве и Московской области. Предприятие выпускает специализированную линию защитного стекла от солнца. Это теплоизоляционное,

пожаробезопасное и шумоизоляционное стекло для использования в постройках, расположенных вблизи авто- и железнодорожных магистралей.

5) ООО «Гардиан Стекло Рязань» выпускает энергосберегающее, солнцезащитное и multifunctionальное стекло, стекловолоконную теплоизоляцию, зеркала и стекла с окрашенной поверхностью.

6) ОАО «Востек» — это предприятие, которое специализируется на выпуске листового стекла толщиной до 6 мм для применения в оконной промышленности и остекления парников, теплиц. Помимо этого, завод специализируется на изготовлении багетного, закаленного и матированного стекла.

7) ЗАО «Символ» — это предприятие современного образца, специализируется на изготовлении листового стекла для автомобильной промышленности, для стеклопакетов, и многослойного ударостойкого стекла.

И всего лишь 10 % составляет художественное направление – декоративные стекла для изготовления художественных изделия и предметов искусства.

Художественное стекло производят несколько заводов и мастерских в России: Хрустальный завод в городе Гусь – Хрустальный, производство ОАО «Русвуздизайн», г. Санкт – Петербург, мастерская художественного стекла, г. Сочи, производство ООО «Смальта – Нева», г. Санкт-Петербург, производство «Глассбург», г. Санкт-Петербург, мастерская художественного стекла, г. Москве, производство художественного стекла в городе Никольск.

Примеры продукции представлены на рисунке 5.

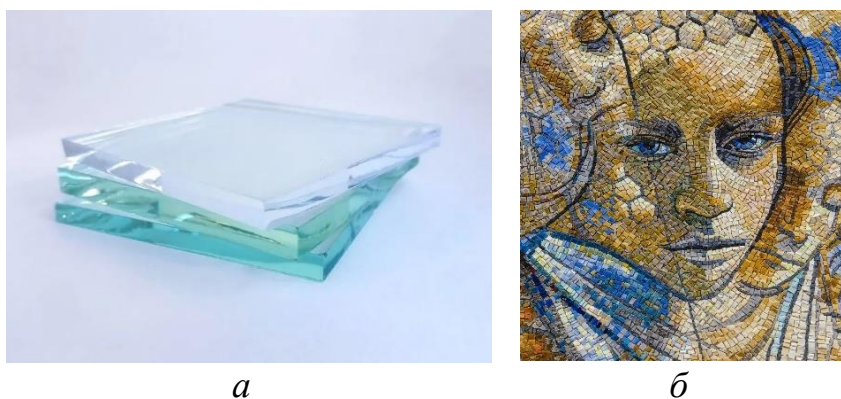


Рисунок 5 – Изделия из стекла: *a* – продукция ОАО «Салаватстекло»; *б* – мозаика из смальты (иллюстративный материал заимствован из общедоступных ресурсов)

интернета, не содержащих указаний на авторов этих материалов и каких-либо ограничений для их заимствования)

Не смотря на все трудности стекольная отрасль обеспечивает практически все сферы промышленности своей продукцией. Стекольная промышленность играет ключевую роль в развитии научно-технического прогресса. В этой сфере активно применяются и внедряются инновационные технологии и методы.

1.3 Определение понятия глушеного стекла

Глушением стекла называют потерю прозрачности стекла. Эффект глушения достигается выделением по всему объему стекла мелких частиц глушителя, размером до 1 мкм. Размеры выделившихся частиц могут быть разными, это зависит от условий термообработки стекла [90].

Согласно литературным данным [59, 81, 86], существуют вещества, характеризующиеся ограниченной способностью растворяться в силикатных стеклах. С уменьшением температуры растворимость этих соединений снижается, что вызывает образование излишков, переходящих в кристаллическое или жидкое состояние. Но при ускоренном охлаждении стекла такие примеси могут остаться внутри массы, поскольку для их полноценного выделения необходима определенная степень вязкости и соответствующий ей коэффициент диффузии, способные обеспечить рост выделяемых частиц и формирование требуемой морфологии. Эти компоненты принято называть глушителями; они выпадают из раствора при достаточно высокой вязкости стекла, находящейся в диапазоне от 10^7 до 10^{13} Па.с. Время, необходимое для выделения указанных примесей, зависит от вязкости стекла и концентрации самого глушителя. Чем выше концентрация осадившегося вещества, тем быстрее протекает процесс глушения.

Как известно [40, 2], наиболее подходящими для кристаллообразования являются стекла щелоче – силикатной системы $Me_2O - SiO_2$ (где $Me - Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$ и др.). Введение оксидов щелочных металлов приводит к разрыву структурной сетки стекла. Атомы щелочных металлов встраиваются в место разрыва по схеме, представленной на рисунке 6. В том месте, где встроились

ионы щелочного металла, отсутствует химическая связь между элементами структуры.

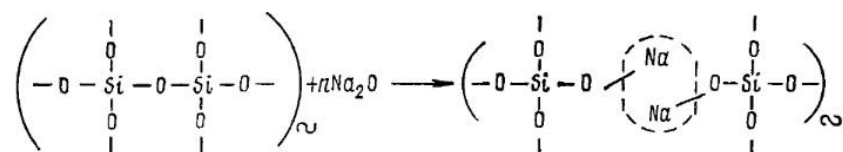


Рисунок 6 – Схема структурной сетки стекол щелочно – силикатной системы

Ионы щелочных металлов являются модификаторами. По мере увеличения концентрации Me_2O растет число разрывов в структурной сетке и число не мостиковых атомов кислорода, приходящихся на один тетраэдр SiO_4 . Поэтому кристаллизация в стеклах щелоче – силикатной системе проходит быстро, области стеклообразования в такой системе непрерывны.

Процесс кристаллизации осуществляется в процессе термообработки (выработка или дополнительный нагрев с оптимальным временем выдержки), в соответствующих температурных интервалах гашения.

Определено [75, 86], что частицы глушащего элемента выделяющиеся в структуре отличаются по параметру показателя преломления от матрицы стекломассы. Зерна размером до 10 нм не нарушают видимой гомогенности стекла. Но если размер частиц 10 нм и выше, то выделившиеся зерна глушащего элемента дают слабое рассеивание света (конус Тиндаля), но стекло при этом кажется прозрачным. При выделении зерен глушащего элемента размером 100 нм, в стекле возникает слабое помутнение — опалесценция, что можно считать началом заглушения стекла [37]. В проходящем свете такие стекла кажутся синими при боковом освещении. Это обусловлено различным рассеянием света разных длин волн частицами малых размеров (по закону Рэлея). Опаловые стекла в тонких слоях практически не имеют опалесценции, но в массивных изделиях имеют ярко-выраженное глушение. Добавление оксида кобальта (II) (~0,001 %) усиливает естественную синеву этих стекол, что в проходящем свете изменяет цвет стекла.

Известно [75, 86], что частицы размерами от 100 до 200 нм становятся видимыми при увеличении 1200X, при этих размерах явление светопреломления в стеклах толщиной до 10 мм явно выражено [3, 86]. Вследствие этого частицы

размерами от 100 до 200 нм хорошо рассеивают свет и при большом их количестве делают стекло заглушенным. Данные опаловые стекла являются мелкозернистыми. Частицы не воспринимаются невооруженным глазом, поэтому стекло кажется вполне гомогенным

Определено [3, 86], что мелкозернистыми опалами можно считать стекла с размерами зерен 5 нм; опаловые стекла с размерами зерен от 5 до 100 нм являются крупнозернистыми; стекла с зернами выше 0,1 мкм не могут быть названы опаловыми, т. е. зерна этих размеров выглядят как кристаллы или инородные включения в стекле.

Глушение стекла характеризуется количеством зерен глушащего элемента в единице объема. Чем больше в стекле выделялось глушителя, тем выше его непрозрачность. В непрозрачных стеклах (молочных) содержится около 100 000 зерен в кубическом миллиметре [16, 86].

Степень глушения стекол варьируется от легкой пелены, где едва заметно помутнение в стекле до полной непрозрачности. Это значительно меняет такие свойства стекла, как прозрачность, отражение света и поглощение. При выделении зерен глушащего элемента меняются физико-химических, оптические и другие свойства стекол [88].

Нельзя смешивать процесс глушения стекла с кристаллизацией (заруханием). Процессы глушения стекла и кристаллизации ограничены различными температурными интервалами и каждое из выделяющихся при них веществ характеризуется своим химическим и минералогическим составом. Кроме того, эти процессы отличаются по числу выделившихся зерен, их размерам и скоростью роста в зависимости от вязкости стекла [98, 86].

В результате относительно высокой текучести и высокого коэффициента диффузии стекла размеры образующихся кристаллов сравнительно велики и хорошо различимы при увеличении 1200X.

Опаловое стекло на основе сульфатов, при относительно низких температурах выделяет микрокапли жидкого сульфата, которые впоследствии кристаллизуются при дальнейшем охлаждении. Этот процесс включает

несколько последовательных этапов, согласно исследованиям [80, 64, 86]..

В фосфатных и фторидных опаловые стекла при нагревании от 550 до 800°C образуют зерна глушащих элементов или соединений. Из-за повышенной вязкости стекла в процессе кристаллизации формируется большое количество маленьких кристаллических зерен [15, 86].

Процессы образования различных типов кристаллов происходят в близких температурных диапазонах и взаимосвязаны между собой. Так, присутствие одного компонента часто способствует выделению другого. Например, фториды способствуют осаждению кварца в форме кристобалита. Таким образом, один и тот же компонент способен вызвать как самостоятельную кристаллизацию, так и процесс глушения стекла, в зависимости от условий (температура и вязкость).

Химический и минералогический составы зерен глушителей различных стекол не могут считаться достаточно установленными и требуют изучения как рентгенографическими, так и иными методами (физико-химическими, петрографическими, электронографическими и др.).

1.4 Процесс глушения стекла фосфорным ангидридом

При введении в стекло фосфатов образуются микрокристаллы фосфорнокислых солей двухвалентных элементов кальция, бария, свинца и цинка [35].

Фосфатные глушённые стекла отличаются повышенной склонностью к кристаллизации, что снижает разнообразие возможных рецептов синтеза стекол и ограничивает области их практического применения [11, 86]. Для предотвращения нежелательной кристаллизации требуются высокие температуры синтеза стекол, т.к. при стандартных режимах синтеза стекломассы и выработки они будут быстро кристаллизоваться.

Это создает сложности при одновременном синтезировании стекол различного состава в стекловаренной печи, усложняя технологический процесс и увеличивая требования к контролю качества продукции [18, 86].

В стандартных заводских условиях кальциевые фосфатные стекла остаются пригодными только в течение 1-2 часов с момента начала выработки из печи при

пониженной температуре. Для снижения кристаллизационной способности стекол этих состав в шихту вводят Al_2O_3 или BaO_2 .

Было установлено [60], что подобного недостатка почти не имеют составы фосфатных опаловых стекол, содержащие оксид цинка. Например, стекла одного и того же состава, но отличающиеся, первое наличием 6,0 % CaO , а второе – 6,0 % ZnO , дали: первое – грубую кристаллизацию, характеризующуюся наличием крупных кристаллов, размером ≥ 100 нм, делавшую его совершенно непригодным к выработке и снижению физико – химических и эстетических свойств стекла, а второе – глушеное стекло без следов кристаллизации.

Однако цинковые составы фосфатных опаловых стекол дают лишь весьма слабую заглуженность в виде тончайшего помутнения. Для усиления этого эффекта применяют небольшие добавки CaO , BaO или PbO в количестве 3 – 5 мас. %. Введение указанных оксидов позволяет управлять процессом частичного глушения стекла, предотвращая риск полного перехода в кристаллическое состояние. Наиболее перспективными составами для фосфатных глушеных стекол считаются смеси, содержащие оксид цинка наряду с другими двухвалентными оксидами и борным ангидридом. Таким образом процесс глушения становится контролируемым [63].

Для глушения стекол используют различные соединения фосфора, среди которых распространенными являются фосфорнокислый аммоний, представленный двумя формами:

- однозамещённый фосфорнокислый аммоний (моногидрофосфат аммония) — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;
- двузамещенный фосфорнокислый аммоний (гидрофосфат аммония) — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Однозамещённая форма предпочтительнее, так как содержит больше фосфорного ангидрида P_2O_5 (около 61,7%).

Кроме синтетических соединений, для глушения кальциевых стекол используются натуральные минеральные компоненты, богатые фосфатами кальция, называемые фосфоритами. Фосфориты представляют собой природные

минералы, основной составляющей которых является фосфат кальция $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$. Для цинковых составов стекол не рекомендуется вводить фосфаты кальция, так как они содержат излишнее количество CaO . Здесь применим фосфат аммония, который при синтезе стекла отдает лишь P_2O_5 . Подобно фтору, фосфорный ангидрид также рассматривается как минерализатор, который способствует ускорению кристаллизации других веществ [35, 80, 86].

Прозрачные стёкла приобретают глушеную структуру лишь тогда, когда концентрация введённого фосфорного ангидрида P_2O_5 достигает необходимого уровня. Если содержание P_2O_5 меньше минимального порога (обычно около 1–3%), глушение стекла не происходит, и прозрачная структура сохраняется. В случаях слабого глушения (опалесценции) в этих стеклах наблюдается тот же эффект, что и в природных опалах. Слабая желтизна в проходящем свете и синева при боковом освещении. Этот эффект ценится в опаловых стеклах. Легкая синева иногда усиливается небольшими добавками оксида кобальта (II), но уничтожающей желтизну стекла.

Как было выявлено [86] что минимальное введение фосфорного ангидрида P_2O_5 в диапазоне 3,0–3,2% оказывает незначительное влияние на глушение стекла, что эквивалентно 4,9–5,2% содержания моногидрофосфата аммония $\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$. Такая низкая дозировка практически не изменяет прозрачность изделия.

Более ощутимое, хотя и умеренное глушение достигается при содержании 4% P_2O_5 , подходящее для изготовления тонких выдувных изделий толщиной от 2 до 5 мм. Повышение содержания P_2O_5 до 5–6% формирует заглушенные полупрозрачные стекла, а при увеличении концентрации до 7–8%, эффект глушения усиливается настолько, что через стенки изделий заметно лишь свечение нити лампы накаливания.

Фосфорный ангидрид обладает способностью возгоняться даже при сравнительно невысоких температурах (возгонка начинается уже при 359°C). По этой причине увеличение продолжительности выдержки или повышение температуры синтеза отрицательно сказывается на эффективности глушения фосфатных стекол. Чтобы компенсировать потерю фосфора вследствие

улетучивания, рекомендуется вводить в исходную смесь (шихту) немного увеличенное количество фосфатов аммония. Это позволит сохранить требуемый уровень глушения готового продукта.

В цинковых составах фосфатных опаловых стекол допустимо добавлять от 6 до 12% оксида цинка (ZnO). Оксид кальция (CaO) или оксид бария (BaO) вводят в меньшем количестве — порядка 1–2%. Для достижения самой слабой степени глушения можно вообще исключить использование оксидов кальция и бария [64, 86].

Повышенное содержание оксида калия при уменьшении доли оксида натрия до 10–15% положительно влияет на качество глушенных фосфатных стекол. Соотношение общего количества щелочных оксидов выбирается исходя из необходимого коэффициента линейного расширения материала [1, 80].

Борный ангидрид (B_2O_3) добавляется в состав в количестве 2–6% для стабилизации эффекта глушения. Как окислитель в шихту вводится приблизительно 1% нитрата натрия (селитры). Использование осветляющих добавок в данном случае не требуется.

Соли серной кислоты в цинково-калиевых стеклах способствует образованию крупнозернистой структуры, поэтому он применяется лишь для смешанных фосфатно - сульфатных опаловых стекол. Обесцвечивание этих стекол излишне.

Окрашивание их обычными молекулярными красителями, вполне возможно. Удовлетворительными колористическими характеристиками обладают стекла со слабыми степенями окрашивания, например, 0,001 % CoO , или 0,02 % Se , или 0,003 % Ni ; более сильное окрашивание делает опаловость незаметной [45].

Производство этих видов стекол происходит в окислительных условиях при стандартном температурном режиме печи. Для получения слабоопалесцирующего стекла крайне важен стабильный температурный режим в печи. Это обусловлено тем, что процесс напрямую зависит от скорости улетучивания фосфорного ангидрида. Постоянство температурного режима гарантирует воспроизводимость

процесса. Некоторые составы опаловых стекол, заглушенных фосфатами, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы опаловых стекол, заглушенных фосфатами

Компоненты	Содержание компонентов в стекле, %			
SiO ₂	66.0	66.0	65.0	66.0
B ₂ O ₃	5.0	4.0	5.8	2.0
ZnO	7.0	6.0	4.0	8.0
CaO	-	1.0	-	2.0
BaO	-	-	2.0	-
Na ₂ O	13.0	7.0	5.0	12.0
K ₂ O	5.0	12.0	15.0	6.0
P ₂ O ₅	5.0	4.0	3.2	4.0

1.5 Фазовый состав и структура молочных стекол с введением фосфатами

Для изготовления светотехнических изделий с рассеивающей способностью используют опаловые фторосодержащие и фосфоросодержащие стекла.

Стоит отметить, что производство стекол, глушенных фосфатами, все более расширяется и вытесняет собой производство фтористых стекол, так как является более выгодным с точки зрения технологии и экономики.

Растворимость фосфатов в силикатных расплавах ограничена, что дает возможность применять P₂O₅ в качестве глушителя в производстве опаловых стекол. По мнению некоторых авторов [3, 16], эффект глушения объясняется образованием в силикатном стекле кристаллов фосфатов модифицирующих окислов, чаще всего ортофосфата кальция. Глушение стекол вызывается ликвацией. Расслаивание в силикофосфатных стеклах обусловлено одновременным присутствием двух стеклообразователей, конкурирующих при образовании стекол в построении собственных каркасов.

Тетраэдрическая ячейка PO₃³⁻, в которой заряд центрального катиона больше, чем у иона кремния, с трудом встраивается в силикатную сетку, что приводит к отделению одной фазы от другой. Маловероятно, что фосфатная фаза

состоит из чистой пятиокиси фосфора, скорее выделяются соединения фосфора с окислами щелочных или щелочноземельных металлов, причем выделяющиеся фазы могут быть как кристаллическими, так и стеклообразными. Так, при введении 15 вес. % P_2O_5 в высококальциевые составы, стекла во время термообработки проходят стадию расслоения, после чего начинается кристаллизация по всему объему, причем размеры кристалликов не превышают 1 – 2 мкм.

В проведенном исследовании фазового состава и микроструктуры известного опалового стекла [53, 59] определены следующие компоненты (вес. %): SiO_2 –63.1, Al_2O_3 –7.6, B_2O_3 –4.0, $CaO+MgO$ - 1.9, P_2O_5 –5.0, K_2O –7.7, Na_2O –10.7.

На рисунке 7 представлены рентгенограммы кристаллов β - $NaCaPO_4$ в зависимости от температуры отжига при времени выдержки 30 минут.

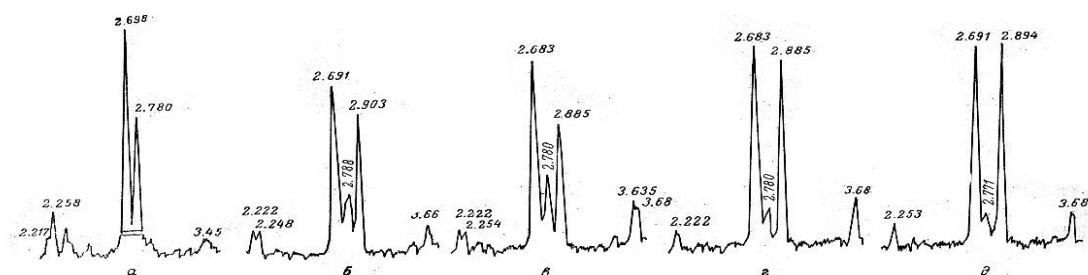


Рисунок 7 – Рентгенограммы кристаллов β - $NaCaPO_4$ в зависимости от температуры при времени выдержки 30 мин. Цифры у кривых–межплоскостные расстояния в Å, температура отжига: а–630; б–650; в–660; г–700; д–800 °С

Температура синтеза стекла составляет 1520 ± 10 °С, температура выработки стекломассы составляет 1150-1180 °С. Верхняя температура отжига выработанных светотехнических изделий соответствует 580 °С.

Известно, что исследование [32] опаловых стекол с помощью рентгенофазового анализа показывает на присутствие в них незначительного (до 5 %) количества кристаллических соединений, что можно видеть на рентгенограмме на рисунке 8.

Как следует из [60, 32], дифракционные максимумы на рентгенограммах проявляются слабо, однако воспроизводятся, что и позволяет утверждать, что основной кристаллической фазой является ортофосфат β - $NaCaPO_4$.

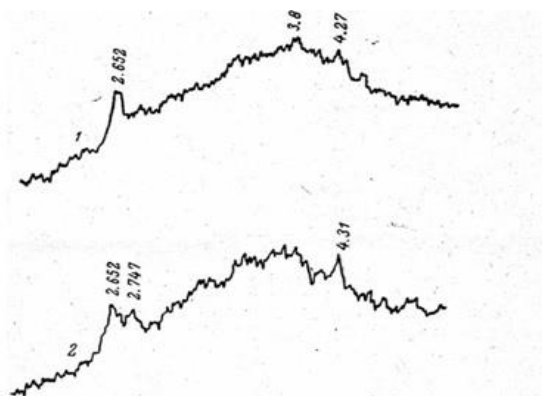


Рисунок 8 – Рентгенограммы образцов опаловых стекол до отжига (1) и после отжига (2)

Рентгенофазовый анализ шихты для указанного выше состава стекла, показал, что кристаллы β - NaCaPO_4 начинают выделяться при температуре 900 °С. А также, при нагревании межплоскостные расстояния кристаллов увеличиваются, в следствии чего увеличивается коэффициент термического расширения стекла.

При помощи петрографического исследования стекла была изучена структура с неравномерным распределением кристаллов в массе стекла. Было установлено наличие цепочечных агрегатов и агрегатов овальной формы, кристаллы размером от 2 до 10 мкм. Так же были выявлены участки без кристаллов.

Электронно-микроскопическое исследование образцов стекол, вырезанных из стеклоизделий, показало их капельную структуру.

На фоне силикатной матрицы с размером капель от 0.05 до 12 мкм наблюдались отдельные крупные изолированные капли размером 0,5–3 мкм. В некоторых из них видны кристаллы, а некоторые закристаллизованы полностью, что видно на рисунке 9 [55].

Из электронно-микроскопических снимков видно, что капельная фаза на фоне матричного стекла выглядит выпуклой.

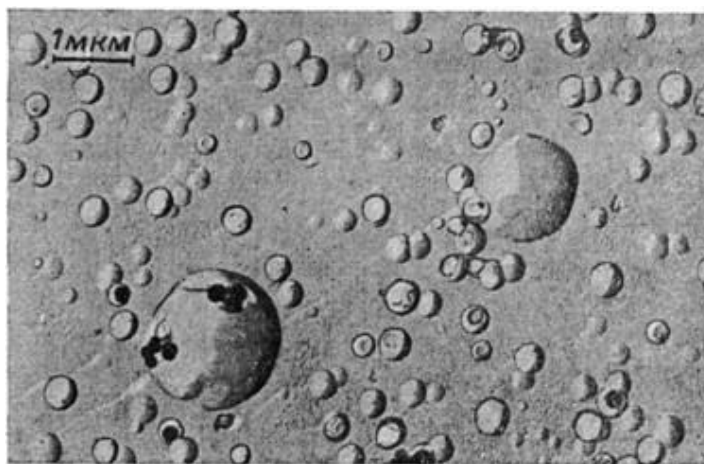


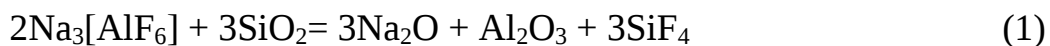
Рисунок 9 – Миктоструктура фосфатных стекол, 200X

Исследованное автором опаловое стекло характеризуется ликвационной структурой, глушащая фаза выделяется в виде изолированных капель, некоторые из них частично кристаллизованы. Рентгенографически кристаллическая фаза идентифицирована как β - NaCaPO_4 . Изучено температурное поведение специально синтезированных кристаллов β - NaCaPO_4 . Количество кристаллов в общей массе стекла не превышает 5 % по весу, однако распределены они по объему стекла неравномерно и размер их колеблется от 1.5 до 10 мкм, что может ухудшить эксплуатационные свойства стеклоизделий: прочность и термостойкость [53].

1.6. Опаловые стекла, заглушённые фторидами

Глушителями стекол этой группы являются соединения фтора. Фтористые соединения добавляют в состав шихты обычно в виде криолита Na_3AlF_6 , реже — в виде кремнефтористого натрия Na_3AlF_6 или плавикового шпата CaF_2 . Выбор конкретного фторсодержащего соединения зависит от желаемого результата и особенностей технологического процесса.

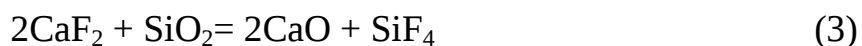
Криолит (3NaFAlF_3) – двойная соль фтористого натрия и алюминия представляет собой белый кристаллический порошок. Содержит 12,8 % Al_2O_3 , 32,8 % Na_2O и 54,4 % F_2 . Природный криолит в отличие от искусственного нередко содержит значительное количество SiO_2 и Fe_2O_3 . Иногда предпочитают искусственный криолит, так как он менее дорогой и отличается большей чистотой, чем природный, а также содержит большее количество фторидов 90 – 98 %. Взаимодействие криолита и оксида кремния можно рассмотреть в формуле (1).



Кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6) – белый порошок, изготавливаемый из отходов суперфосфатного производства. Na_2SiF_6 нередко применяют в качестве глушителя вместо криолита. В шихту одновременно с кремнефтористым натрием вводят глинозем в виде глины или полевого шпата, а также пегматита. При варке стекла с кремнефтористым натрием необходимо учесть значительное улетучивание фтора. При 600 °С кремнефтористый натрий распадается на два фторида, как видно из формулы (2), которые с помощью иона F^- придают стеклу белый мутноватый окрас.



Фтористый кальций (CaF_2) широко распространен в виде минерала – плавикового шпата (флюорита) – представляющего собой кристаллы белого цвета. К числу вредных примесей в плавиковом шпате относят железо и гипс. Применяют совместно с полевым шпатом для варки молочного стекла. Является плавнем и ускорителем варки. По формуле (3) видно взаимодействие фтористого кальция с оксидом кремния, при сплавлении которых образуется фторид кремния, проявляющий глушащие свойства в стекле [24].



Известно, что [16, 35, 60, 1, 86] особенностью фторидных глушённых стекол является обязательное включение алюминия в их состав. Отсутствие алюминия резко увеличивает склонность таких стекол к быстрой и неконтролируемой кристаллизации, результатом чего становятся грубые дефекты поверхности (зарухание), вместо ожидаемого эффекта мягкого глушения. При применении криолита добавочного ввода алюминия не требуется. Но в случае применения кремнефторида (Na_2AlF_6) ввод алюминия обязателен. Так по сведениям, А. Н. Даувальтера стекло, сваренное с Na_2AlF_6 без алюминия, казалось молочным стеклом хорошего качества, когда его набирали поверх бесцветного, оно сразу закристаллизовалось и покрылось сплошными желваками кристаллов SiO_2 . В случае использования его в виде внутреннего слоя, оно не выдерживало даже небольшого охлаждения и повторного нагрева.

Опаловые стекла без алюминия кристаллизовались уже в тигле при нормальной температуре выработки и давали сферолиты диаметром до 4 см всего лишь за 3–4 часа. При добавлении в состав фторидного стекла 2–3% оксида алюминия Al_2O_3 удается избежать зарухания, связанного с чрезмерной кристаллизацией. Замена алюминия магнием дает аналогичный положительный эффект. Подобно алюминию, магний вступает в реакцию с фтором, формируя устойчивые комплексы, такие как MgF_6^{2-} и MgF_4^{2-} , аналогично существующим комплексам с участием алюминия (например, AlF_4^{3-} , AlF_5^{3-} , AlF_6^{3-}). Это предотвращает интенсивную кристаллизацию и улучшает качество глушения [85].

Установлено [59], что алюминий может вводиться в шихту фторидных стекол в виде полевого шпата, глины, глинозема, пегматита и ряда других минералов, не содержащих много железа (нефелин и другие алюмосиликаты могут применяться лишь для некоторых цветных стекол).

Плавиновый шпат самостоятельно редко применяется для глушения стекла, но его иногда добавляют в шихту ради экономии криолита; в этом случае нужна и добавка полевого шпата. Например, при варке зеленых заглушенных стекол для прессования применялся плавиновый шпат с нефелином (последний - для ввода щелочи и глинозема). Для сортовых и художественных стекол целесообразно применение либо криолита, либо кремнефтористого натрия.

На большинстве заводов для получения глушеных стекол обычно в качестве глушителя применяют криолит. Из литературных источников было выявлено, что применение для той же цели кремнефтористого натрия дает столь же хорошие результаты. В качестве источника глинозема рекомендовано применять молотую глину, используемую для изготовления стеклоплавильных тиглей. Заглушенность и белизна имеют такие же значения, как с применением криолита при условии ввода 1–1,5 % селитры.

Известно, что из оксидов, используемых для синтеза фторидных стекол, традиционно выделяют: оксид кальция, оксид бария, оксид свинца и оксид цинка [59, 86]. Интенсивность глушения повышается последовательно от кальция к цинку. Предпочтительнее оксид натрия заменять оксидом калия, т.к. оксид калия

предотвращает появление крупных кристаллов.

Известно, что [24, 59, 3, 86] цинковые, свинцовые и бариевые стекла глушатся идентично кальциевым стеклам. Кристаллизация фторидных стекол сопровождается образованием исключительно кристаллов кристобалита, реже встречаются девитрит и псевдоволластонит. Несмотря на низкое содержание диоксида кремния SiO_2 в таких стеклах по сравнению с обычными кальциево-натриевыми композициями, избыток кремнезёма определяет образование кристаллов.

При растворении натрий-фторсиликат не переходит в расплавленную форму, так как соединение разлагается при температуре ниже точки плавления стекла по следующему химическому уравнению (4):



Эта реакция протекает с 450°C , газообразный SiF_4 улетучивается. Для данных стекол ввод Al_2O_3 , либо MgO дающих с фтором комплексные соли. При разваре шихты фтор переходит к алюминию (либо магнию), образуя соединения типа M_3AlF_6 .

Доказано, что [86] включений фторидные стекла при выработке не содержат. Глушение и рост зерен глушителя происходит при выработке или повторной термообработке. С повышением содержания глушащего элемента в стекломассе – скорость и интенсивность глушения увеличивается.

Фторидные стекла характеризуются наличием мелкодисперсных кристаллов размером от 0,1 до 5,0 нм, обеспечивающих тонкий и равномерный эффект глушения. Особенностью этих стекол является отсутствие промежуточных состояний: они либо остаются прозрачными, либо демонстрируют полное глушение. Это делает их непригодными для производства слабо заглушенных или опаловых изделий.

С другой стороны, слабый эффект глушения может быть достигнут только в тонком поверхностном слое. Для изделий с небольшой степенью глушения предпочтение отдают стеклам с фосфатным типом глушения, позволяющим плавно контролировать степень глушения.

Для получения глушеных стекол с введением в состав криолита или соединений кремнефторида применяют следующие количества: для цинковых стекол 4 – 5, для свинцовых 5 – 6, для бариевых 6 – 7, для кальциевых 8 – 9 %. Ниже этих количеств фторидные стекла остаются прозрачными.

Было определено [92], что для получения глушеных стекол, применяемых в качестве наклада, то есть в слое толщиной 0,3–0,4 мм, достаточно введение 15% криолита или кремнефтористого натрия от веса стекломассы. Выше этого количества степень глушения не изменяется. Для получения накладных опаловых стекол можно брать 11–13% криолита или соединений кремнефторида.

В случае применения кремнефторида (Na_2SiF_6) находимо введение оксида алюминия (Al_2O_3), в соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{SiF}_6 = 1 : 5,5$. На 15 кг Na_2SiF_6 достаточно ввести в шихту 7–8 кг глины, содержащей 33 % Al_2O_3 и 50% SiO_2 , а в отдельных случаях – до 12 кг и выше. Глина очень хорошо растворяется при синтезе фторидных стекол.

Было исследовано, что [86] оксид кальция (CaO) вводят в количестве 5–7 %, но в отдельных случаях 8–10 %. При меньшем вводе оксида кальция поверхность стекла более гладкая и блестит, при большем появляется шероховатость.

Белизну стекла улучшают добавлением оксида цинка (ZnO) или оксида свинца (PbO) в количестве 1–2%.

Для опаловых стекол возможны следующие замены оксида кальция (CaO):

- Оксид цинка (ZnO) — 6–10%;
- Оксид свинца (PbO) — 8–20%;
- Оксид бария (BaO) — 7–14%.

Количество этих добавок варьируется в зависимости от требований к свойствам стекла.

Щелочь (оксид натрия Na_2O и оксид калия K_2O) обычно вводится в количествах, определяемых необходимостью обеспечить заданный коэффициент термического расширения. Типичные значения составляют:

- Na_2O — 5–7%;
- K_2O — 4–5%.

Так же для улучшения белизны стекла в качестве окислителя вводят 0,5 – 1,5 % селитры. Введение осветлителей не требуется, так как фториды сами улучшают осветление.

Введение соединений с серой целесообразно лишь для специальных сульфатных стекол, в обычных фторидных стеклах сульфат может образовать щелочь, так как он плохо растворяется в стеклах, содержащих фтор.

Некоторые составы молочных стекол, заглушенных криолитом и кремнефтористым натрием, приведены в таблице 2 и 3 [35, 86].

В состав шихты этих стекол вводят 1% селитры, считая от веса стекломассы.

Таблица 2 – Некоторые составы молочных стекол, заглушенных криолитом

Компоненты	Содержание компонентов в стекле в %				
SiO ₂	69,0	68,0	68,0	68,4	67,5
CaO	6,0	5,0	5,0	7,0	6,0
ZnO	-	2,0	-	-	-
PbO	-	-	2,0	-	-
Na ₂ O	5,5	5,5	5,5	5,3	6,5
K ₂ O	4,5	4,5	4,5	4,3	5,0
Na ₂ AlF ₆	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0

Таблица 3 – Некоторые составы молочных стекол, заглушенных кремнефтористым натрием

Компоненты	Содержание компонентов в стекле, %				
SiO ₂	65.6	64.3	64.6	63.3	64.2
Al ₂ O ₃	3.3	4.0	3.3	4.0	3.3
CaO	6,0	7,0	5,0	6,0	6,0
ZnO	-	-	2.0	-	-
Na ₂ O	5,5	5,4	5,5	5,4	6,5
K ₂ O	4.6	4.3	4.6	4.3	5.0
Na ₂ SiF ₆	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0

Время синтеза составов фторидных стекол существенно меньше, чем время синтеза силикатных прозрачных стекол. При увеличении

времени выдержки сверх оптимального имеет место улетучивание SiF_4 , оно «выгорает»: его глушение ослабевает, изменяется и коэффициент расширения. Необходимо строгое соблюдение технологического режима синтезирования фторидных стекол, в связи с потерями фтора при синтезе. Без соблюдения этого режима будут большие колебания в интенсивности глушения и в подгонке коэффициентов термического расширения.

Для получения удовлетворительных результатов синтезирования фторидных стекол применение боя стекла того же состава не допустимо.

При синтезировании фторидных стекол допускается только перемешивание состава в печи. Данное стекло хорошо гомогенизируется и осветляется. В случае непровара стекла при синтезировании и зарухания стекла при выработке образуются небольшие желваки, содержащие кристобалит, так как фторидные стекла легко кристаллизуются.

Осветление фторидных стекол идет очень легко. Если к концу варки в стекле остаются немногочисленные пузырьки, они исчезают при остывании.

Фторидные глушённые стекла сохраняют возможность окрашивания традиционными методами. При этом молекулярные красители вводятся в количестве, составляющем примерно одну четверть от нормы, применяемой для прозрачных стекол аналогичных цветов.

Среди коллоидных красителей особенно эффективны комбинации селена с сернистым кадмием, позволяющие создавать оттенки жёлтого, оранжевого и красного цветов [40, 86].

1.7 Процесс глушения стекол коллоидными красителями

Глушение стекол, как известно [20], так же достигается введением коллоидных красителей. Стекла, в которых коллоидный краситель выделился в виде крупных зерен, отличаются от обычных глушенных стекол только окраской зерен глушителя, что может быть использовано в художественном стеклоделии. Высокими колористическими свойствами обладают заглушённые кадмиевые стекла – желтые, оранжевые, красные [10].

Рекомендуемые составы: 6–10 % оксида цинка (II), 17–18 % оксида натрия и

2–4 % B_2O_3 . Введение красителей сернистого кадмия (CdS) и селена должно быть высоким, т.к. стекла кристаллизуются при повторной термической обработке. Для слабых степеней заглущения достаточно ввести 2,0 – 2,6 % CdS с соответствующим количеством селена в зависимости от требуемого цвета. Для сильного заглущения краситель должен быть введен в большем количестве, от 5 % для получения предельной яркости и сочности окраски. Стекла с добавлением сернистого кадмия (CdS) и селена требуют длительной наводки при температуре 600–800 °С.

Коллоидные красители в определенных условиях образуют «печенки», т.е. стекла, в которых коллоидный краситель выделился в виде укрупненных зерен.

Для исключения этого эффекта в состав вводят 1 – 3 % Na_2SiF_6 или криолита; большее количество применять не следует, так как это придаст заглущенному стеклу белый оттенок. При указанном вводе фторидов глушение получается легко, путем обогрева изделия при выработке и дает яркие цвета. Стекла этого типа называются «коралловыми».

Глушение медью может быть получено при сильном восстановлении медного рубина, синтезированного с малым количеством оксида олова (IV) SnO_2 или вовсе без нее. Полезен в этом случае ввод оксид железа (III) Fe_2O_3 .

Слабые степени глушения затруднительны, но возможны; при сильном глушении стекло имеет цвет металлической меди.

Глушение серебром дает очень красивые стекла белого цвета. При повышенном вводе стекло становится непрозрачным и окрашивается в разнообразные, довольно яркие цвета, главным образом фиолетовые, зеленые и желтые. Применение этих стекол лимитируется стоимостью серебра. Заметим, что ввод хлористого натрия и желтые серебряные стекла вызывает образование опаловости белого цвета. Глушение золотом иногда получается при неудачных варках золотых рубинов. «Печёнка» золотого рубина в отраженном свете бывает бурого цвета; в проходящем свете такие стекла имеют грязно-синий цвет и в художественном стеклоделии не применяются.

Некоторые составы опаловых стекол, заглущенных коллоидными

красителями приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Некоторые составы опаловых стекол, заглушенных коллоидными красителями

Компоненты	Содержание, %				
	71.5	72.0	72.0	71.0	61.0
SiO ₂	71.5	72.0	72.0	71.0	61.0
B ₂ O ₃	2.0	-	-	-	2.0
ZnO	8.0	8.0	8.0	9.0	6.0
CaO	-	-	-	-	6.0
Na ₂ O	18.0	10.0	10.0	17.0	9.0
K ₂ O	-	7.0	7.0	-	6.5
Na ₂ SiF ₆	0.5	-	3.0	-	5.0
Na ₃ SiF ₆	-	3.0	-	3.0	-
CdS	2.5	2.5	2.5	2.5	1.5
Se	0.6	0.6	0.6	0.6	0.45

Если в стекла с различной степенью заглушения ввести определенное количество красителей, то можно получить стекла, окрашенные в самые разнообразные цвета. Количество красителей, вводимых для получения цветных стекол с сильным и слабым глушением приведены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 – Количество красителей, вводимых для получения цветных сильно заглушенных стекол

Красители	Количество красителя, %	Цвет стекла
Пиролюзит	1,0-5,0	Фиолетовый
Оксид никеля	0,05-1,0	Серый
Оксид кобальта	0,02-0,5	Синий
Оксид меди (II)	0,5-0,3	Голубой
Оксид меди (II)	0,4-2,0	Бирюзовый
Оксид хрома	0,1-0,5	
Оксид меди(II)	0,4-2,0	Зеленый
Оксид хрома	0,2-1,0	
Оксид хрома	0,5-2,0	Салатный
Оксид железа(III)	2,0-6,0	Серо-зеленый
Селен	0,01-0,05	Телесно-розовый

Таблица 6 – Количество красителей, вводимых для получения цветных слабо заглашенных стекол

Красители	Количество красителя, %	Цвет стекла
Оксид никеля	0,2	Фиолетовый
Оксид кобальта	0,05	Синий
Селен	0,05	Розовый
Оксид урана(II)	0,2-0,8	Желто-зеленый
Оксид урана(II)	0,2-0,5	Зеленый
Оксид меди(II)	0,04-0,1	Морская волна
Оксид урана(II)	0,2-0,5	Розово-зеленый
Селен	0,01-0,1	
Оксид меди(II)	0,4-1,2	Голубой
Оксид меди(II)	0,2-1,0	Зеленый
Оксид хрома	0,1-0,5	

1.8 Введение оксида фосфора в состав оптического стекла

Фосфор (Р) — один из наиболее интересных элементов периодической таблицы, обладающий несколькими степенями окисления. Его применение в технологии производства оптического стекла связано именно с возможностью формирования соединений различной валентности, что определяет уникальные физико-химические свойства конечного продукта.

Наиболее распространенными являются степени окисления 3-, 4- и 5-.

Чистый фосфор не встречается в природе в свободном состоянии в следствие его высокой гигроскопичности.

Фосфор образует различные оксиды, среди которых важнейшими являются P_2O_3 и P_2O_5 . Их структура формируется на основе структурных единиц, образуемых атомами фосфора и кислорода.

Рассмотрим механизм образования этих структур. Атомы фосфора образуют четырехатомный тетраэдрический кластер. Этот базовый элемент лежит в основе всех дальнейших реакций и преобразований.

К каждому атому фосфора присоединяются атомы кислорода, локализующиеся преимущественно около середины ребер тетраэдра. Таким образом образуется структурная единица P_4O_6 , соответствующая молекуле P_2O_3 .

Дальнейшее увеличение количества кислорода приводит к формированию структуры, характерной для P_2O_5 . В этом случае каждый атом фосфора связывается с пятью атомами кислорода, создавая новые полифосфатные цепи.

Эти процессы иллюстрируются схематически на рис. 10.

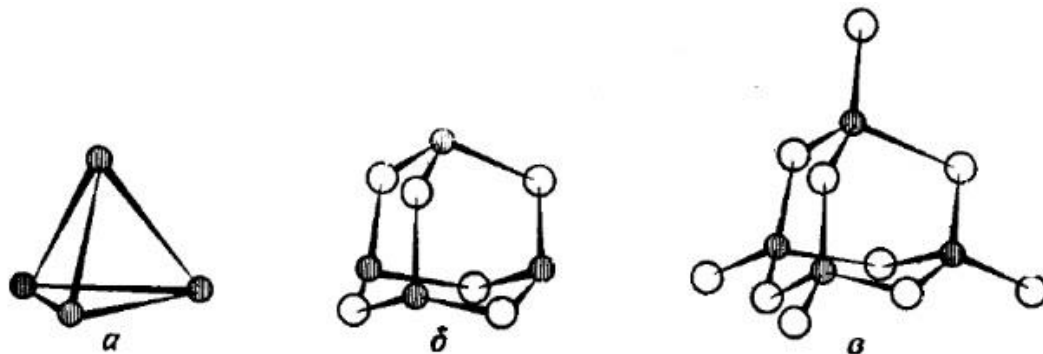


Рисунок 10 – Схематическая структура молекул: а – P_4 ; б – P_4O_6 ; в – P_4O_{10} в парообразном состоянии.

Дополнительное присоединение к каждому атому фосфора по атому кислорода за счет двойной связи $P=O$ приводит к образованию структурной единицы P_4O_{10} , соответствующей оксиду P_2O_5 .

Кристаллический оксид фосфора P_2O_5 существует в нескольких формах:

- Гексагональная модификация: Температура плавления $422\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Орторомбическая модификация: Температура плавления $550 - 570\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Тетрагональная модификация: Температура плавления $580\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Каждая форма характеризуется различными параметрами решетки и пространственной структурой, что влияет на физические и химические свойства материала.

Оксид фосфора вступает в реакцию с оксидами щелочных и щелочноземельных элементов, образуя разнообразные соли, такие как метафосфаты (1:1), пиропфосфаты (2:1), ортофосфаты (3:1).

Основа фосфатного стекла, в структуру которого входят щелочи составляют цепочки, в которых ион щелочного металла находится около немостикового атома кислорода. Взаимодействие между цепочками, как в метасиликатах.

Щелочные металлы формируют стабильные комплексы с кислородом в фосфатных системах, где взаимодействие носит главным образом

электростатический характер. Однако присутствие щелочных металлов уменьшает температуру стеклования T_g , делая стекла короткими и легкоплавкими. Поэтому более перспективными считаются составы с двухвалентными катионами, такими как барий (Ba^{2+}), т.к. катионы делают связь между структурными элементами более прочной (повышается значение T_g), а сами стекла более длинными $P_2O_5-BaO-Al_2O_3$ и $P_2O_5-BaO-SiO_2$ [58].

На основе фосфатных стекол созданы специализированные светофильтры, представленные в таблице 7, применяемые в оптике и электронике. Эти фильтры отличаются узкой полосой пропускания, позволяя эффективно выделять нужные спектральные диапазоны.

Таким образом, оксид фосфора P_2O_5 играет ключевую роль в создании уникальных композитов и функциональных материалов, применяемых в научных исследованиях и промышленных технологиях.

Таблица 7 – Составы светофильтров на основе оксида фосфора

Ультрафиолетовые	Содержат 66–85 % P_2O_5 , 2–3 % B_2O_3 , 3–7 % Al_2O_3 , 5–17 % BaO , 4–7 % K_2O , а в качестве красителей добавлено несколько процентов CoO и NiO
Зеленые	Основа имеет примерно такой же состав, что и в ультрафиолетовых светофильтрах, но в качестве красителей использованы CuO и Cr_2O_3
Атермальные	Не содержит красящих добавок, поскольку предназначен для отсекающего теплового излучения. Требуется принудительное охлаждение и имеет сложную технологию изготовления ($T_g = 640\text{ }^{\circ}C$, высокая вязкость в области осветления)

1.9 Выводы по главе 1

1. Определены теоретические основы процесса кристаллизации в стекле.
2. В ходе исследования механизма кристаллизации было установлено, что в качестве стеклообразующих систем целесообразно рассматривать щелоче -

силикатные системы, т.к. процесс образования центров кристаллизации и формирование кристаллических фаз в этой системе наиболее структурирован.

3. Основным катализатором для глушения являются фториды и фосфаты щелочных и щелочно – земельных металлов, поскольку ионы этих металлов – модификаторы.

4. Обоснован выбор красителей – оксидов щелочных и щелочно – земельных металлов для получения стекол с различными колористическими свойствами.

5. Установлено, что коллоидные красители способствуют усилению кристаллизации в стекле.

6. Введение фосфатного иона в состав стекла в малых концентрациях дает возможность изучения оптических свойств стекол и применения этих стекол в качестве фотофильтров.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ литературных данных показал, что получение глушеных стекол возможно на основе боросиликатных стекол [27] с введением в качестве глушителей ионов фосфора и фтора.

За основу были выбраны составы щелоче-силикатных стекол, синтезируемые в условиях предприятия ООО «Нева-С» [67]. Но в полученных синтезированных стеклах был выявлен ряд недостатков:

- 1) отсутствовала гомогенность синтезированных стекол (наблюдалась высокая свильность и непровары в виде капель стекла);
- 2) КТЛР накладных синтезированных стекол значительно отличался от КТЛР основного стекла, что приводило к браку готовых изделий при отжиге;
- 3) отсутствовали сведения о колористических свойствах в зависимости от химического состава.

На основе результатов экспериментов синтеза глушеных стекол в условиях предприятия ООО «Нева-С» получить стекла с заданными свойствами не удалось. Поэтому были проведены исследования влияния состава на физико-химические, механические и колористические свойства [29].

2.1 Расчет химического состава для синтеза стекол

Для получения необходимого КТЛР = 108×10^{-7} 1/град глушеных стекол был произведен корректирующий расчет (5, 6) состава стекла по методу А. А. Аппена [85].

$$a \cdot 10^7 = \frac{\sum M_i \cdot \bar{a}_i}{\sum M_i} \quad (5)$$

$$a \cdot 10^7 = \frac{\sum A_i \cdot \bar{a}_i}{100}, \quad (6)$$

где M_i – содержание оксидов, выраженное в молях;

$\bar{a}_i$ – усредненный коэффициент термического расширения оксида;

A_i – содержание оксида в мольных процентах.

А. А. Аппен доказал, что расширение стекол связано с изменением объема входящих в его состав оксидов, а не их массовых количеств.

В результате расчета был получен основной состав, содержащий глушащий элемент, с линейным коэффициентом термического расширения равным 108×10^{-7} 1/град. Химический состав представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Состав стекла, рассчитанный по методу А.А. Аппена

Состав, мол. %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ SiF ₆	ZnO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅
62,2	1,0	3,5	15, 3	6,1	0,5	5,1	3,4	2,9

2.2 Материалы

Синтез стекол осуществлялся с использованием двух видов глушения: с одновременным введением фосфорного ангидрида и кремнефторида в количестве 5 – 7 мас. %– составы С.1 и с введением фосфорного ангидрида, как единственного глушителя в количестве 5 – 7 мас. %–составы С.2.

Составы, с содержанием глушащих элементов, представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Составы синтезируемых опаловых стекол

№ состав а	Состав, мол. %									Визуальная кристаллизация
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ SiF ₆	ZnO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	
С.1.0	62,2	1,0	3,5	15, 3	6,1	0,5	5,1	3,4	2,9	Средняя кристаллизация
С.2.0	59,7	1,0	3,4	14,7	6,1	0	4,9	3,2	2,7	Средняя кристаллизация

Для исследования влияния состава на колористические свойства синтезируемых стекол в состав дополнительно вводили красители– оксиды щелочных и щелочно - земельных металлов, содержание которых представлено в таблице 10.

Для исследования влияния концентрации оксида свинца на физико - химические свойства в состав исследуемых стекол вводили свинцовый сурик.

Таблица 10 – Содержание красителей

№ состава	Состав, мол. %							
	CdS	Se	BKA	MnO ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇	CuO	CoO	Nd ₂ O ₃
C.1.2	0,4	0,3	0,2	-	-	-	-	
C.1.3	0,7	-	-	-	-	-	-	
C.1.4	-	-	-	0,3	0,1	0,5	-	
C.1.5	-	-	-	-	-	-	0,1	
C.1.6	0,1	0,04	0,04	1,1	-	-	-	
C.1.7	0,3	0,1	0,1	-	-	-	-	
C.1.8	-	-	-	1,1	-	-	-	
C.1.9	-	-	-	0,8	0,03	-	0,02	
C.2.1	-	-	-	-	-	-	-	
C.2.2	-	-	-	-	-	-	-	0,4
C.2.3	-	-	-	-	0,05	1,2	-	-
C.2.4	-	-	-	-	0,2	0,3	-	-
C.2.5	-	-	-	1,1	-	-	-	-
C.2.6	-	-	-	0,08	0,03	-	0,02	-
C.2.7	0,4	0,3	0,2					
C.2.8	0,9							
C.2.9	0,2	0,3						

Для получения палитры теплых оттенков (красный, желтый, оранжевый) глушенных стекол в синтезируемые составы вводили поташ (K₂CO₃) для создания окислительных условий в печи; для получения холодных оттенков (зеленый, синий, фиолетовый) вводили калиевую селитру (KNO₃), которая создавала восстановительные условия среды [12, 28].

В таблице 11 представлены основные сырьевые материалы для синтеза опаловых стёкол.

Таблица 11 – Сырьевые материалы и их основные характеристики

Наименование материала	Формула химического вещества	Квалификация материала	ГОСТ
Песок кварцевый	SiO ₂	—	22551-77
Кислота борная	H ₃ BO ₃	Чистый	18704-78
Сода	Na ₂ CO ₃	Чистый	5100-85
Мел	CaCO ₃	Сорт 1	8253-79

Продолжение таблицы 11

Наименование материала	Формула химического вещества	Квалификация материала	ГОСТ
Поташ	K_2CO_3	Технический	10690-73
Натрий кремнефтористый	Na_2SiF_6	Технический	ТУ 113-08-587-86
Оксид цинка	ZnO	Марка БЦ ОМ	202-84
Глинозем	Al_2O_3	Чистый	30559-98
Калий виннокислый	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	Особо чистый	5845-79
Фосфаты	$H_3PO_4, Na_4P_2O_7$	Особо чистый	-
Свинцовый сурик	Pb_2PbO_4	Чистый	-
Сульфид кадмия	CdS	Особо чистый	ТУ 6-09-3750-82
Селен	Se	Элементарный	ТУ 6-09-2521-77
Оксид меди (II)	CuO	чистый	16539-79
Оксид кобальта	CoO	Особо чистый	2226-75
Хромпик	$K_2Cr_2O_7$	Особо чистый	2652-78
Оксид марганца (IV)	MnO_2	чистый	-
Оксид никеля	NiO	чистый	-
Оксид неодима	Nd_2O_3	чистый	-

2.3 Эксперимент

Для синтеза опаловых стекол была сконструирована экспериментальная газовая печь [23, 44]. Печь представлена на рисунке 11 и 12.

Стекла синтезировали в кварцевых тиглях емкостью 1 л. Шихта (состав) загружалась в печь в несколько засыпок. Максимальная температура нагрева составляла 1250 – 1350 °С, выдержка в течение 2 – 3 часов.



а



б

Рисунок 11 – Экспериментальная печь: а – основной вид; б – кварцевый тигель

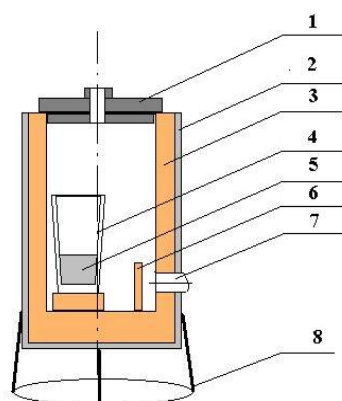


Рисунок 12 – Схема лабораторной печи: 1 – крышка шамотная; 2 – металлический кожух; 3 – шамотный кожух; 4 – тигель кварцевый; 5 – стекломасса; 6 – отбойник
пламени шамотный; 7 – газовая горелка; 8 – опора печи

Отливка производилась в нагретые металлические формы с отжигом в электрической камерной печи типа СНОЛ-1,6.2,5.1/9-И4, представленной на рисунке 13. Полученные образцы в форме прямоугольника с размерами 100 x 150 мм и 50 x 50 мм показаны на рисунке 14



Рисунок 13 – Электрическая камерная печь типа СНОЛ-1,6.2,5.1/9-И4



Рисунок 14 – Образцы получаемых стекол

Визуальная оценка процесса глушения в стеклах показала, что в составах первой группы появилась грубая кристаллизация стекла, а во второй – требуемое глушение.

Результаты синтезирования стекол представлены на рисунке 15.



Рисунок 15 – Образцы синтезированных стекол:

а – с добавлением иона фосфора; *б* – с добавлением фосфорного ангидрида и кремнефторида

2.4 Исследовательское оборудование

Для исследования коэффициента термического расширения стекла использовали вертикальный кварцевый dilatометр ДКВ-4. Схема конструкции dilatометра представлена на рисунке 16. В качестве образцов использовались отожженные стекла, торцы образцов шлифовались и полировались до получения их параллельного взаиморасположения перпендикулярно оси образца. Удлинение образцов измеряли в dilatометре. Перед установкой образца в dilatометр измеряли его длину l_0 штангенциркулем с точностью $\pm 0,1$ мм.

Испытуемый образец — стеклянный штабик диаметром 5 мм помещался в dilatометр. Конструкция печи обеспечивала равномерный нагрев участка образца длиной 100 мм. Регулирование температуры печи в пределах 20–600 °С осуществлялось изменением напряжения посредством автотрансформатора.

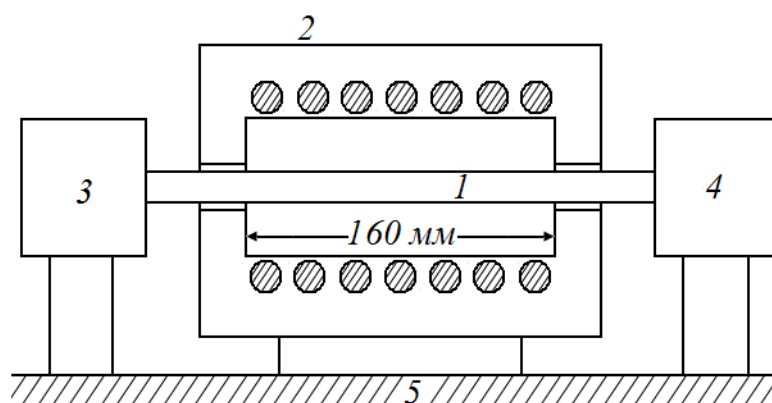


Рисунок 16 – Схема конструкции дилатометра

Температура в печи измерялась с помощью термопары типа ХК (хромель–копель) и регистрировалась пирометрическим милливольтметром. Одним концом образец упирался в стержень измерительного микрометра 3, другим в микрометрический винт 4, который служил для балансировки системы. Указанные элементы конструкции были смонтированы на массивной плите 5 [37].

Измерение плотности синтезированных стекол проводили на аналитических весах методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде типа АДВ – 200М с точностью $\pm 0,0001$ г., представленных на рисунке 17.

Размеры образца составляли 10x10x10 мм. Образцы помещали на чашу весов и взвешивали, с точностью $\pm 0,001$ г [13].



Рисунок 17 – Аналитические весы типа АДВ – 200М

Определение твердость стекол проводили в соответствии с ГОСТ 2999–75 по методу Виккерса. Измерения осуществляли на твердомере 2137 ТУ посредством вдавливания в испытуемое стекло алмазной четырехгранной пирамиды с углом 136° между гранями [19].

Прочность исследуемых синтезированных стекол измеряли при изгибе.

Характеристикой механической прочности является предел прочности – максимальное механическое напряжение, вызывающее разрушение стекла под действием статической нагрузки.

Измерение проводили на установке НПО «Гериконт» при трехточечных изгибах. Образцы были в виде прямоугольников с сечением 5 x 5 мм, длиной 40 мм.

Предел прочности при изгибе рассчитывали по формуле 7:

$$\sigma_{\text{изг}} = 3/2 * Pl/bh^2, \quad (7)$$

где P – нагрузка, действующая на образец, кг; h – высота образца, мм; b – ширина образца, мм; l – база испытаний, мм [5, 79].

Определение химической устойчивости (гидролитической и кислотной) исследуемых образцов осуществляли гравиметрическим методом. Измеряли потери в весе образца при кипячении в течение 3 часов. В качестве реагента для определения гидролитической устойчивости использовалась дистиллированная вода, для кислотной устойчивости – 0,1 н соляная кислота, в соответствии с ГОСТ 10134.0-82 «Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Общие требования к методам определения химической стойкости» [41, 79].

Для определения характеристических температур исследуемых стекол (t_g , $t_{кр}$ и t_n) использовали метод дифференциально-термического анализа (ДТА), который проводили на дериватографе фирмы F.Paulik, J. Paulik. Эталоном служил свежепрокаленный Al_2O_3 . Скорость нагрева 10 °С/мин. Навески исследуемого вещества и эталона составляли 0,5–0,7 г. Эксперименты проводили в режиме нагрева образца в кварцевом тигле [38].

Дериватограф позволял одновременно определять температуру испытуемой пробы, скорость изменения массы и изменение теплосодержания вещества. Изображение схемы дериватографа представлено на рисунке 18.

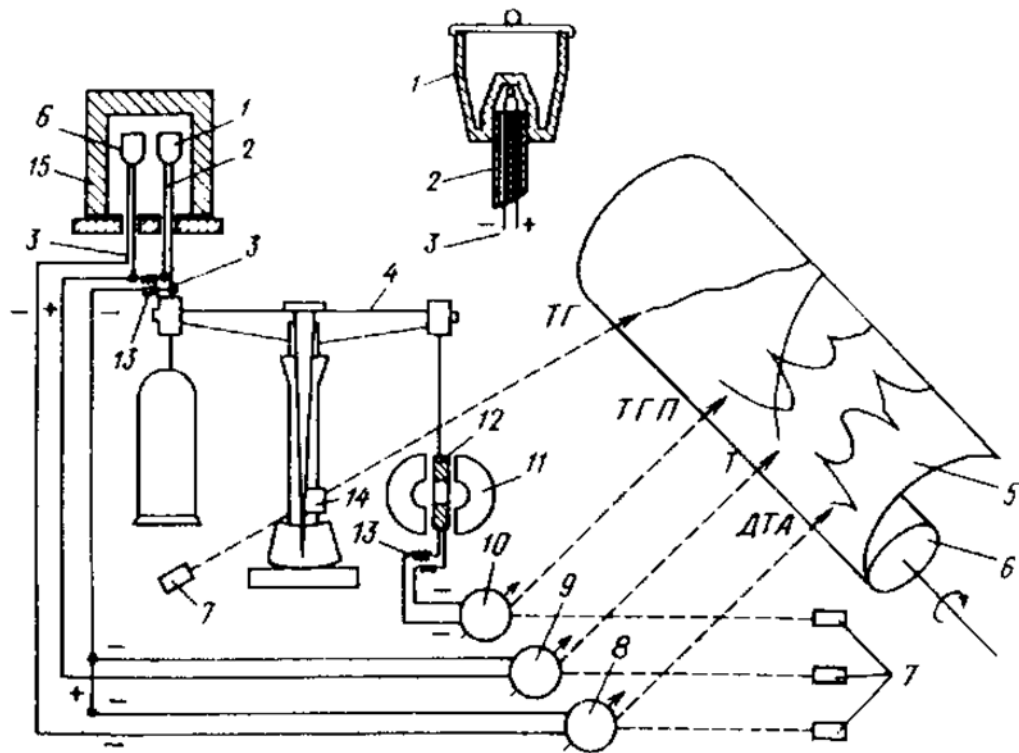


Рисунок 18 – Дериватограф фирмы F. Paulik, J. Paulik: 1–тигель для образца; 2–фарфоровая трубка; 3–термопара; 4–весы; 5–фотобумага; 6–цилиндр для фоторегистрации; 7–лампы; 8–гальванометр для ДТА; 9–гальванометр для измерения температуры; 10–гальванометр для ДТГ; 11–магнит; 12–катушка; 13–не скручивающийся провод; 14–оптическая щель; 15–электрическая печь; 16–тигель для инертного вещества

Запись указанных кривых в дериватографе осуществляется с помощью самописца на диаграммной ленте или фотографическим способом на фотобумаге.

Дериватограф [38] имеет две одинаковые термопары 3, соединенные вместе. Одна термопара помещалась в образец исследуемого стекла, вторая термопара помещалась в свежепрокаленный Al_2O_3 .

Кристаллизационную способность стекол определяли визуально-политермическим методом в шамотных (кварцевых) лодочках, выдерживаемых в электрической градиентной печи. На рисунке 19 представлена электрическая градиентная печь с образцом стекла в шамотной лодочке.

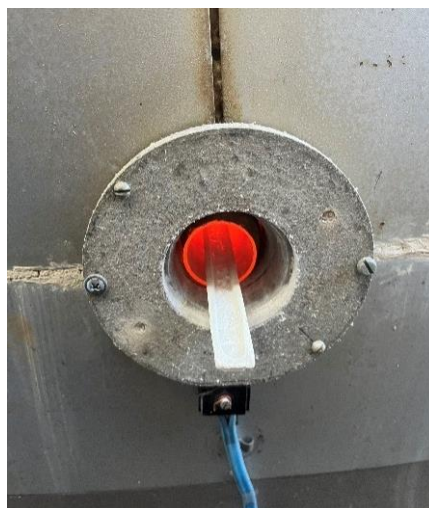


Рисунок 19 – Электрическая градиентная печь с образцом стекла в шамотной лодочке

Градиент температур по длине лодочки изменялся в пределах от 300 до 900 °С. Время кристаллизации стекол 30 минут. Затем лодочки охлаждали на воздухе.

Для определения состава кристаллических фаз в изучаемом стекле, был проведен рентгенофазовый анализ. Рентгеновский анализ является мощным инструментом для определения внутренней структуры кристаллических веществ. Важность метода обусловлена тем, что длина волны рентгеновского излучения сопоставима с расстояниями между атомами в кристаллах, что позволяет исследовать внутреннюю структуру материи на уровне отдельных атомов [85].

Схематичное изображение лодочек представлено на рисунке 20.

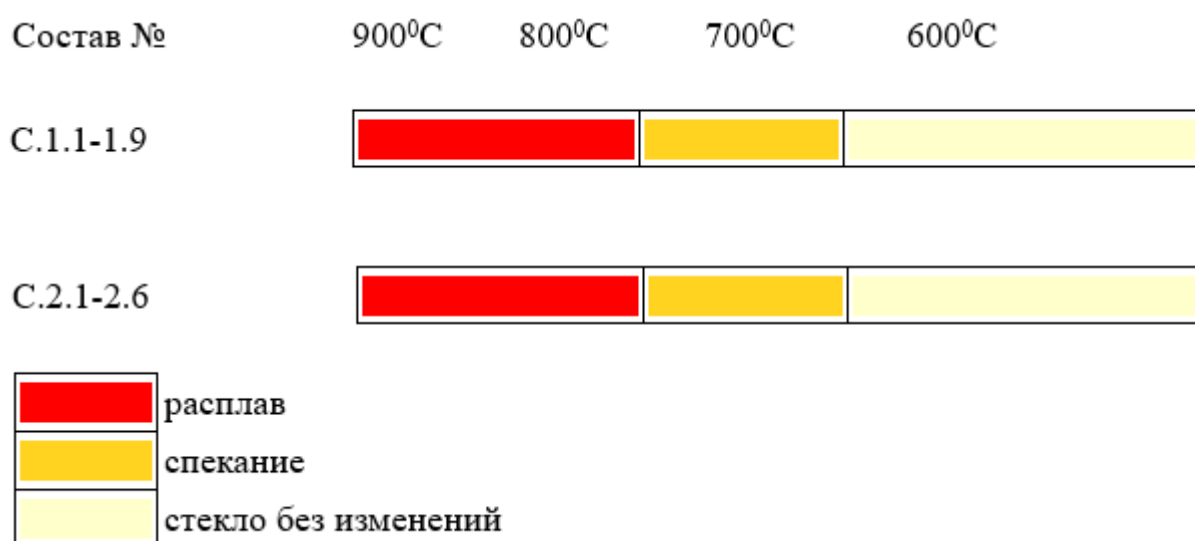


Рисунок 20 – Кристаллизационная способность стекол

Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН – 3 при следующих условиях: CuK – излучение, напряжение на трубке 30 кВт, сила тока 20 мА, интервал углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, скорость съемки 2 град./мин.

Установки для рентгенофазового анализа состоят из двух основных компонентов: генератора рентгеновского излучения и детектора, регистрирующего отражение или прохождение рентгеновских лучей сквозь образец. Источник рентгеновских лучей представляет собой вакуумированную трубку, оснащенную источником электронов — катодом, выполненным в форме вольфрамовой спирали.

Под действием электрического тока спираль нагревается и испускает поток электронов, который направляется к антикатоде (аноду). Электроны ускоряются под влиянием напряжения порядка 20—50 кВ и сталкиваются с поверхностью антикатада, вызывая эмиссию рентгеновского излучения. Антикатоде изготавливается из различных металлических материалов, таких как медь, железо, кобальт и другие, что определяет характеристики и интенсивность возникающего рентгеновского излучения. [56].

Одним из наиболее распространённых способов обнаружения и регистрации рентгеновского излучения является использование сцинтилляционных счётчиков. Эти устройства работают на основе способности определённых материалов превращать энергию рентгеновских квантов в видимую или ультрафиолетовую световую вспышку, которую можно зарегистрировать с помощью электронных приборов.

Принципиальная схема дифрактометра представлена на рисунке 21.

Устройство рентгеновского аппарата включает генераторное устройство, создающее высокое напряжение (обычно десятки киловольт), которое прикладывается между двумя электродами рентгеновской трубки. Под воздействием этого напряжения возникает мощный электронный поток, направленный к аноду трубки. При столкновении электронов с материалом анода возникают рентгеновские лучи.

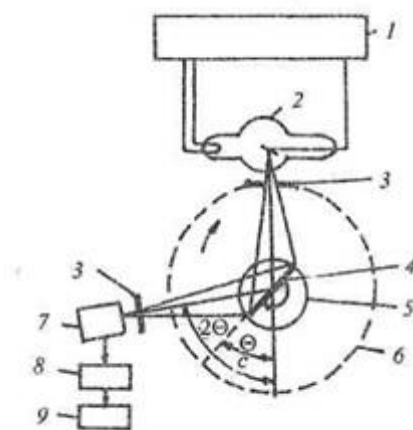


Рисунок 21 – Принципиальная схема дифрактометра ДРОН-3: 1 – генераторное устройство; 2 – рентгеновская трубка; 3 – диафрагма; 4 – образец; 5 – гониометр; 6 – окружность, по которой движется счетчик; 7 – счетчик; 8 – регистрирующее устройство; 9 – самописец

Далее рентгеновские лучи проходят через специальную диафрагму, ограничивающую ширину первичного пучка, и попадают на исследуемый плоский образец. Отражаясь от поверхности образца, рентгеновские лучи достигают приемника — счетного устройства. Внутри этого устройства рентгеновское излучение преобразуется в излучение видимого спектра [36].

Образец находился в центре окружности постоянного радиуса, по которой двигался счетчик. При этом образец вращался одновременно со счетчиком таким образом, чтобы поверхность образца все время была касательной к окружности фокусировки, на которой в любой момент находился фокус рентгеновской трубки, центр образца и входная щель счетчика. Это условие выполнялось, если угловая скорость вращения счетчика в 2 раза превышала угловую скорость вращения образца.

Исследования проводили на образце стекла массой 0,5 г, затем его измельчали в агатовой ступке до прохождения через сито № 0063.

Процедура подготовки образца для рентгенографического анализа включает следующие этапы:

1. Небольшое количество исследуемого порошка помещалось в специальную кювету, изготовленную из органического материала.

2. Материал равномерно распределялся и слегка утрамбовывался для предотвращения появления пустот и неровностей.

3. Верхняя поверхность порошка аккуратно выравнивалась по краям кюветы с помощью подходящего инструмента, например, лезвия скальпеля.

4. Излишки материала удалялись для обеспечения ровной и гладкой поверхности.

5. Подготовленную кювету осторожно устанавливали в специальный держатель образца рентгенографической установки.

6. Производилось сканирование образца с регистрацией полученных данных, результатом которого являлась дифрактограмма.

Такая последовательность действий гарантирует точность и воспроизводимость измерений, обеспечивая надежный источник данных для последующего анализа.

Для выявления качественного фазового анализа рентгеновский дифракционный спектр поликристаллического образца сравнивается с дифракционными спектрами эталонов, приведенными в американской картотеке ASTM [36].

Спектрофотометрические методы измерения цвета основаны на качественном и количественном излучении спектров поглощения различных веществ в инфракрасной области спектра (невидимые электромагнитные колебания с длиной волны от 0,76 до 500 мк), видимой (от 0,76 до 0,4 мк) и ультрафиолетовой (от 0,4 до 0,01 мк). Задача спектрофотометрического анализа – определение концентрации вещества путем измерения оптической плотности на определенном участке видимого или невидимого спектра в растворе исследуемого вещества [49, 84].

Цветовые координаты – количественное описание цветового воздействия в трехмерной системе координат, полностью определяющие цвет любой точки цветовой модели, при соблюдении некоторых стандартизованных условиях рассматривания цвета.

В системе CIELab описание цвета происходит при помощи трёх базовых понятий: насыщенность, яркость и тон. Исходя из этого цвет можно представить в трёхмерном пространстве, что представлено на рисунке 22.

В центре сферы располагаются нейтральные цвета (серые), при перемещении от центра к краю изменяется насыщенность, но не происходит изменения цвета (например, синий остаётся синим), но он становится более ярким.

По вертикальной оси откладываются координаты яркости, в нижней части оси расположены тёмные оттенки, в верхней — светлые, при перемещении по вертикальной оси белый цвет становится серым, и, далее, чёрным [89].

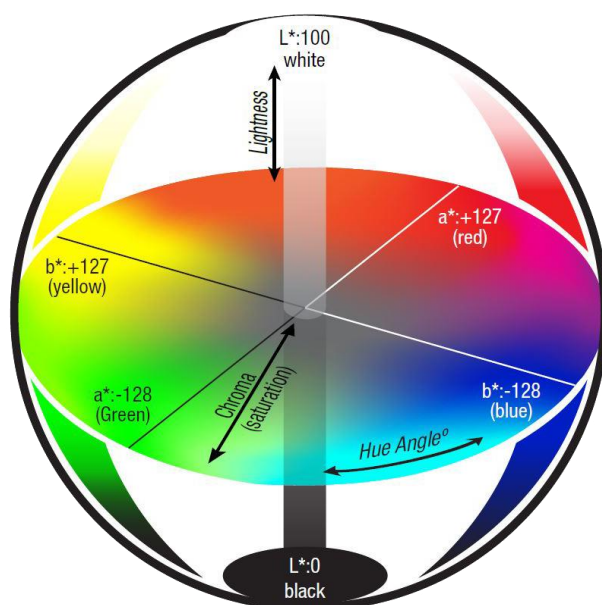


Рисунок 22 – Схематическое представление цветового пространства CIELab

Тон цвета определяется положением относительно осей a (красно-зелёные оттенки) и b (жёлто-синие) [35].

Спектрофотометрический метод измерения цвета основан на получении зависимости коэффициента отражения (ρ) лучей света испытуемым образцом от длины волны света. Обработка результатов измерений проводится математическим образом на спектрофотометрах, снабженных микро- ЭВМ автоматическим путем. Коэффициенты отражения измеряются в пределах

видимой части спектра на 26 фиксированных длинах волн за одну вспышку лампы.

Спектрофотометр Color i™ 5 – это универсальный инструмент, предназначенный для точного и быстрого измерения цвета разнообразных образцов независимо от их размера, формы, текстуры и степени прозрачности. Прибор представлен на рисунке 23.

Встроенная система NetProfiler® объединяет самодиагностику и функции авто-конфигурации, гарантирующие точность и надежность измерений. Цветовые координаты — количественное описание цветового воздействия в трехмерной системе координат, например (L^* , a^* , b^*) или (X , Y , Z), полностью определяющие цвет любой точки цветовой модели, при соблюдении некоторых стандартизованных условиях рассматривания цвета [43].

Спектрофотометр СФ-256УВИ предназначен для точного измерения спектральных коэффициентов направленного пропускания прозрачных жидкостей и твердых тел в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм. Основное назначение прибора — проведение анализов, связанных с определением прозрачности материалов и их спектральной характеристикой.

Работа спектрофотометра основана на сравнении двух световых потоков:

1. Поток, прошедший через исследуемый образец.
2. Поток, прошедший через эталонный образец (контрольный стандарт).

Приборы оснащены специальным устройством — монохроматором, предназначенным для выделения из общего потока монохроматического излучения с конкретной длиной волны. Выделенный свет делится на два канала: канал исследуемого образца и канал эталонного образца.

Затем оба световых потока последовательно направляются на приёмник излучения, сигналы от которого преобразуются в цифровую форму и поступают на обработку в микропроцессор или внешнюю электронную вычислительную машину (ЭВМ).

Микропроцессорная система проводит расчет соотношений потоков, прошедших через образцы, вычисляет спектральный коэффициент пропускания и выводит результат на дисплей монитора или печатающее устройство.

Прибор представлен на рисунке 23.



а



б

Рисунок 23 – Спектрофотометры: а) Color i™ 5 и б) СФ-256УВИ

Блеск образцов измеряли с использованием блескомера марки ФБ-2, представленного на рисунке 24, в соответствии с ГОСТ 896-69 фотоэлектрическим методом.

Для этого на измеряемую поверхность под углом 45° направляли пучок света постоянной силы и определяли количество (интенсивность) отраженного света [17].



Рисунок 24 – Блескометр ФБ-2

Регистрация спектров поглощения проводили на установках АО «ЦНИИ «Электрон» на спектрофотометре СФ спектрометре ФСМ 1201 256УВИ и спектрометре ФСМ 1201, представленных на рисунках 23 б и 25 соответственно.



Рисунок 25 – Спектрометр ФСМ 1201

Спектрофотометр состоит из двух приборов: спектрометра и фотометра. Спектрометр производит свет любой длины волны, в то время как фотометр измеряет интенсивность света. Различные типы доступных спектрофотометров отличаются друг от друга в зависимости от их применения и желаемой функциональности.

Базовый прибор спектрофотометра состоит из источника света, цифрового дисплея, монохроматора, сектора длин волн для передачи выбранной длины волны, коллиматора для прямой передачи светового луча, фотоэлектрического детектора и кюветы для размещения образца.

2.5 Выводы по главе 2

1. Рассчитаны составы цветных глушенных стекол, соответствующие заданным параметрам ТКЛР и визуальным характеристикам.
2. Обоснован выбор сырьевых материалов для синтеза опаловых стекол.
3. Представлено описание эксперимента и основного экспериментального оборудования для осуществления процесса синтеза глушенных стекол
4. Определены методы исследования физико– химических и физико– механических свойств исследуемых стекол, микроструктуры, плотности,

гидролитической и кислотоустойчивости, и колористических свойств синтезированных образцов.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛУШЕНЫХ СТЕКОЛ

3.1 Исследование физико–химических свойств синтезированных стекол

3.1.1 Исследование коэффициента термического линейного расширения глушенных стекол и расчет режимов термообработки

Линейный коэффициент теплового расширения (ТКЛР) – ключевой параметр стекла. Характеризует относительное изменение объёма или линейных размеров тела с изменением температуры на 1 °С при постоянном давлении [66].

Температура стеклования T_g определялась, как температура, при которой некристаллизующееся или неуспевающее закристаллизоваться вещество становится твердым, переходя в стеклообразное состояние. Температура $T_{н.д.}$ определялась как температура, соответствующая максимальной точке на кривой расширения, которая представлена на рисунке 26 [57].

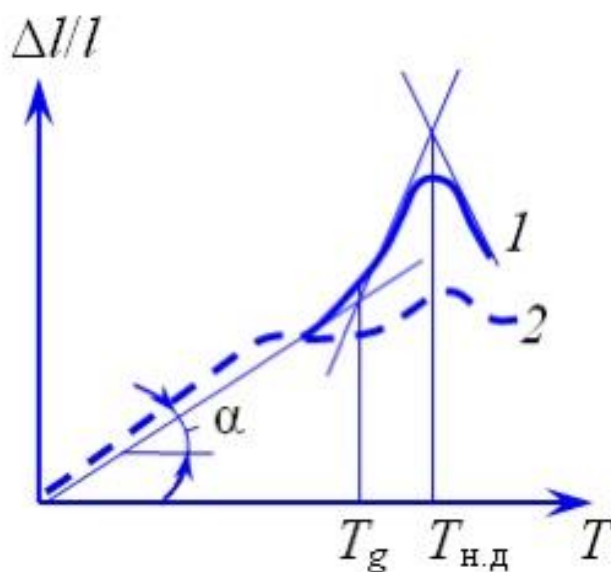


Рисунок 26 – Кривая температурного линейного расширения стекла

Измерения ТКЛР проводились на кварцевом дилатометре ДКВ– 4. Характеристические температуры (T_g и $T_{н.д.}$) были определены из построенных дилатометрических кривых, представленных на рисунке 27.

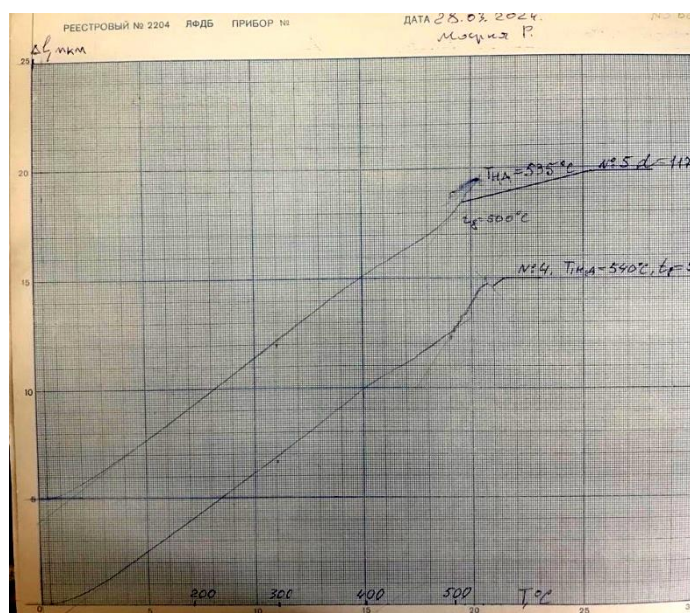


Рисунок 27 – Кривые температурного линейного расширения состава стекла №1 и стекла №2

Исследование ТКЛР дилатометрическим методом показало, что ТКЛР синтезированных исследуемых стекол, химический состав которых представлен в таблицах 9 и 10, составляет 108×10^{-7} 1/град.

Дилатометрические исследования коэффициента термического линейного расширения для синтезированных образцов глушеных стекол 18 составов представлены в таблице 12 и 13. Точность измерения составила $\pm 2 \times 10^{-7}$ 1/град. Анализ результатов исследования показал, что температура стеклования—455 °С, а температура начала деформации—540 °С. Это означает, что состав при нагреве, достигнув температуры 455 °С полностью закристаллизовывался, а при температуре 540 °С начинал деформироваться (плавиться).

Температурный коэффициент расширения (ТКЛР) является одной из ключевых характеристик стекла, непосредственно влияющей на его термическую устойчивость и способность выдерживать резкие изменения температуры [5].

Проводили сравнительный анализ ТКЛР методом кольца, использующийся на действующих производствах художественных стекол [66].

Были взяты синтезированные стекла состава №1 и состава №2, соединены между собой; при помощи трубки раздули цилиндр длиной порядка 300 мм,

диаметром 50 - 60 мм и толщиной 0,5 мм. Цилиндр разрезали на несколько колец шириной 30 мм с помощью стеклянной нити, нагретой до 900 °С [78].

Таблица 12 – Значение ТКЛР синтезированных стекол

Состав, № п/п	ТКЛР $\alpha \times 10^{-7}$ 1/град
C.1.1	108
C.1.2	108
C.1.3	108
C.1.4	108
C.1.5	108
C.1.6	108
C.1.7	108
C.1.8	108
C.1.9	108
C.2.1	108
C.2.2	108
C.2.3	108
C.2.4	108
C.2.5	108
C.2.6	108
C.2.7	108
C.2.8	108
C.2.9	108

Если цилиндр, состоящий из двух слоев стекла, после нарезки на кольца и последующей процедуры охлаждения не проявил признаков разрушения (сколы, трещины), это свидетельствует о хорошей совместимости обоих слоев цилиндра. Ключевым фактором такой совместимости является равенство значений коэффициента термического расширения слоев цилиндра.

Различия в ТКЛР приводят к возникновению внутренних напряжений при изменении температуры, что вызывает деформацию и разрушение материала.

Таким образом, отсутствие сколов после резки и охлаждения колец подтверждает, что слои стекла обладают близкими значениями ТКЛР и хорошо сочетаются друг с другом.

Визуально определяли, какое из стекол имеет больший коэффициент линейного термического расширения. Кольца разрезали, как показано на рисунке 28. Если у внешнего слоя стекла коэффициент расширения больше, чем у внутреннего, то концы кольца в месте разреза не стыковались, как показано на

рисунке 28, *а*; если, напротив, коэффициенты у внутреннего слоя стекла больше, то концы кольца в месте разреза будут расположены в нахлест, как показано на рисунке 28, *б*. При равных или близких коэффициентах расширения концы кольца после разъединения смыкаются.

Таблица 13 – Дилатометрические характеристики

Состав, № п/п	Tg, °C	Tн.д., °C
С.1.1	455	540
С.1.2	455	540
С.1.3	455	540
С.1.4	455	540
С.1.5	455	540
С.1.6	455	540
С.1.7	455	540
С.1.8	455	540
С.1.9	455	540
С.2.1	455	540
С.2.2	455	540
С.2.3	455	540
С.2.4	455	540
С.2.5	455	540
С.2.6	455	540
С.2.7	455	540
С.2.8	455	540
С.2.9	455	540

Таким образом, результаты дилатометрического анализа и метода кольца показали сходимость, из чего можно сделать вывод, что составы стекол №1 и составы стекол №2 имеют одинаковый коэффициент линейного термического расширения [70].



а

б

Рисунок 28 – Пробы на ТКЛР: *а* – различные ТКЛР; *б* – близкие ТКЛР

Исследование температурных характеристик синтезированных стекол дало возможность определить технологический режим отжига для синтезированных стекол состава №1 и №2.

Технологический режим отжига стекла был рассчитан по методу Гельгофа – Томаса [82]. Расчет интервала температур отжига осуществляли с учетом химического состава стекол и с различными геометрическими параметрами [50]. Результаты вычислений сведены в таблицу 14.

Таблица 14 – Температурные режимы отжига

№ стекла	$T_{в.о.}, ^\circ\text{C}$	$T_{н.о.}, ^\circ\text{C}$	Ступени отжига		
			$V_1, ^\circ\text{C}/\text{мин}/\tau,$ мин.	$\tau_2, \text{мин.}$	$V_3, ^\circ\text{C}/\text{мин}/\tau_3,$ мин.
C.1.1-C.1.9	650	550	25/4	25,5	1,33/75,2
C.2.1-C.2.9	640	540	35,7/4,4	25,5	1,33/37

Анализ результатов исследования показал, что температурные режимы отжига имеют различные параметры. Минимальное значение температуры верхней границы отжига имеет стекла состава №2–640 °С, максимальное значение имеет стекла состава №1 – 650 °С; минимальное значение температуры нижнего отжига имеет стекла состава №2 – 540 °С, максимальное значение имеет стекла состава №1 – 550 °С. Результаты отжига представлены на рисунке 29.

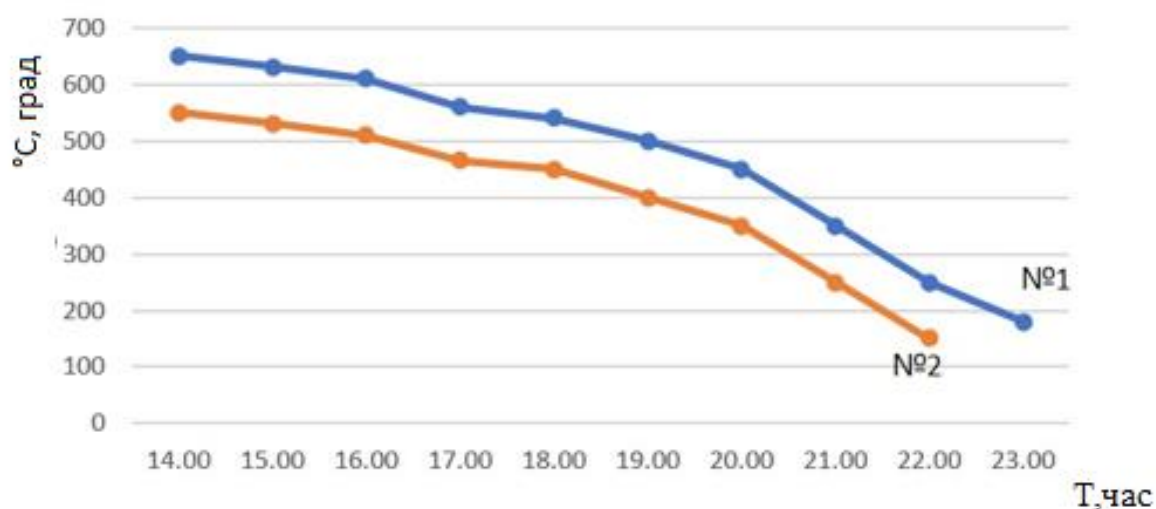


Рисунок 29 – Отжиг составов синтезированных стекол

3.1.2 Определение плотности

Плотность является фундаментальным параметром любого материала, определяющимся как отношение массы к объему. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при переходе материала из аморфного состояния в кристаллическое наблюдается повышение значений плотности. Причина этого явления кроется в особенностях структуры обоих состояний:

- Аморфное состояние: атомы расположены хаотично, оставляя много свободного пространства между ними.
- Кристаллическое состояние: упорядоченность расположения атомов приводит к уплотнению структуры и уменьшению объема.

Такое изменение объясняется тем, что в кристаллическом материале атомы занимают строго фиксированные позиции, занимая меньшее пространство по сравнению с беспорядочным распределением в аморфном состоянии [13, 5, 15, 79].

Для получения достоверных результатов исследования проводили на трех образцах стекла всех составов, представленных в таблице 15.

Таблица 15 – Плотность синтезированных глушеных стекол

Состав, №	C.1.1	C.1.2	C.1.3	C.1.4	C.1.5	C.1.6	C.1.7	C.1.8	C.1.9
ρ , г/см ³	1,372	1,414	1,623	1,624	1,451	1,323	1,412	1,435	1,564
Состав, №	C.2.1	C.2.2	C.2.3	C.2.4	C.2.5	C.2.6	C.2.7	C.2.8	C.2.9
ρ , г/см ³	1,635	1,545	1,423	1,434	1,265	1,424	1,238	1,458	1,562

Анализируя результаты измерений, было выявлено, что величина плотности для синтезированных стекол первого состава имеет значение в пределах от 1,323 г/см³ до 1,624 г/см³; для второй группы – от 1,265 г/см³ до 1,635 г/см³ соответственно.

Следует отметить, что изменение плотности так же связано с введением в состав стекла красителей [68], причем, чем больше радиус атома вводимого красителя, тем больше значение плотности. Кроме того, такие компоненты как

CdSe, CdS, являясь коллоидными красителями, ускоряют процесс кристаллизации, поэтому в этих стеклах, наблюдается самое высокое значение плотности [35].

Так же, для получения зависимости изменения величины плотности от концентрации глушащего фосфорного иона, была измерена плотность стекол, в которые вводился глушитель с шагом 0, 5, 10 мол. %, что позволило установить их зависимость. Результаты исследования в таблице 16.

Таблица 16 – Плотность синтезированных стекол с добавлением глушителя от 0 до 10%

Количество введенного глушителя, мол. %	Плотность ρ , г/см ³
0	1,372
5	1,380
10	1,390

Зависимость значения величины плотности от мольного содержания фосфорного иона представлены на рисунке 30.

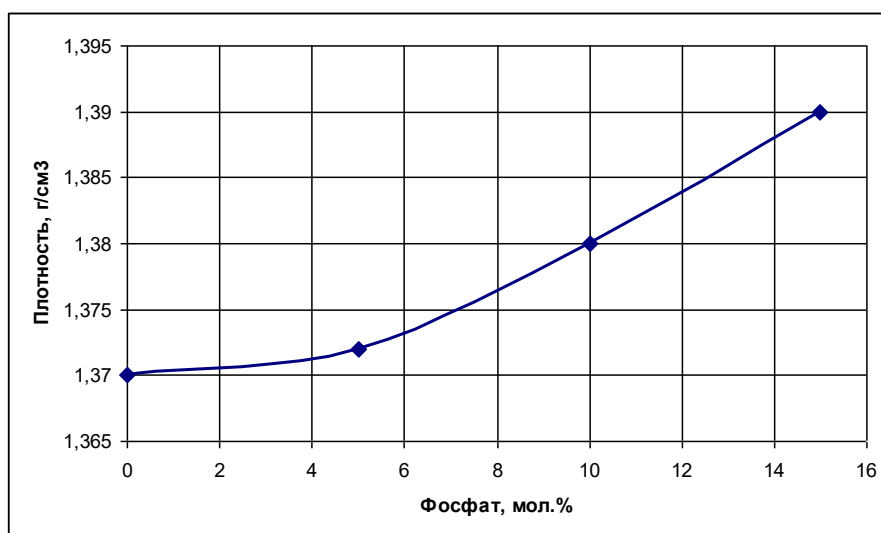


Рисунок 30 – Зависимость значения величины плотности от мольного содержания фосфата калия

Таблица 18 – Химическая устойчивость образцов стекла состава №2

Показатель свойства		Состав № п/п								
		С.2.1	С.2.2	С.2.3	С.2.4	С.2.5	С.2.6	С.2.7	С.2.8	С.2.9
Потери в весе, Δm , %	H ₂ O	0,46	0,23	0,65	0,64	0,02	0,3	0,3	0,41	0,04
	HCl	0,34	0,54	0,56	0,23	0,03	0,1	0,23	0,23	0,03
	NaOH	0,45	0,74	0,34	0,11	0,04	0,29	0,12	0,32	0,04
Класс гидролитической устойчивости		I	I	I	I	I	I	I	I	I
Класс кислотостойкости		I	I	I	I	I	I	I	I	I

Образцы изделий из глушеного стекла представлены на рисунках 31, 32.



а



б

Рисунок 31 – Полученные пробы составов стекла: а–№1; б–№2



а



б



в

Рисунок 32 – Изделия из полученных синтезированных стекол: а –плафоны для детского театра в г. Барнаул; б –облицовочный материал для стен; в–плафоны Троицкого моста г. Санкт-Петербург

3.2 Исследование физико – механических свойств глушеных стекол

3.2.1 Исследование твердости синтезированных глушеных стекол

Плотная микрокристаллическая структура глушеных стекол обеспечивает твердость, поэтому синтезированные стекла обладают сопротивлением к деформации или разрушению поверхностного слоя.

Твердость зависит от прочности химических связей синтезированных стекол. Фосфатные глушеные стекла по твердости сравнимы с высокоглиноземистой керамикой [19, 79].

Объемная твердость синтезированных стекол составляла порядка $H_v \sim 4 - 6$ ГПа.

Результаты представлены в таблицах 19, 20.

Высокая механическая твердость позволяет использовать синтезированные стекла в различных областях применения.

Таблица 19 – Плотность синтезированных глушеных стекол для составов С.1.1 – С.1.9

Состав, №	С.1.1	С.1.2	С.1.3	С.1.4	С.1.5	С.1.6	С.1.7	С.1.8	С.1.9
Плотность, г/см ³	1,372	1,414	1,623	1,1,624	1,451	1,323	1,412	1,435	1,564

Таблица 20 – Плотность синтезированных глушеных стекол для составов С.2.1 – С.2.9

Состав, №	С.2.1	С.2.2	С.2.3	С.2.4	С.2.5	С.2.6	С.2.7	С.2.8	С.2.9
Плотность, г/см ³	1,635	1,545	1,423	1,434	1,235	1,424	1,238	1,458	1,635

3.2.2 Исследование прочности синтезированных глушеных стекол

Прочность характеризует свойство материала сопротивляться воздействию внешних нагрузок. Высокая механическая прочность является одним из основных требований для практического применения стекла, способствует выдерживать без разрушения внезапные термоудары.

Прочность синтезированных стекол измеряли при трехточечном изгибе [5]. Полученные результаты приведены в таблице 21.

Следует заметить, что показатели предела прочности синтезированных стекол при изгибе имеют высокие показатели. Их значения лежат в диапазоне от 120 до 152 МПа.

Таблица 21 – Прочность синтезированных глушенных стекол

Стекло, №	Предел прочности при изгибе, МПа
C.1.1	135
C.1.2	150
C.1.3	152
C.1.4	133
C.1.5	135
C.1.6	140
C.1.7	142
C.1.8	130
C.1.9	135
C.2.1	132
C.2.2	135
C.2.3	130
C.2.4	120
C.2.5	128
C.2.6	132
C.2.7	145
C.2.8	142
C.2.9	135

3.3. Исследование структуры синтезированных стекол

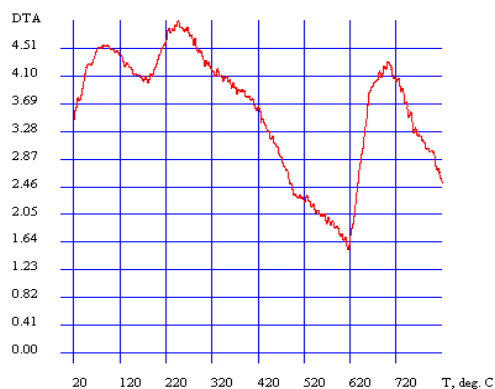
3.3.1 Проведение дифференциально-термического анализа

Дифференциально-термический анализ (ДТА) был проведен для определения структурных изменений образцов синтезированных опаловых стекол [72]. Дифференциально-термический анализ (ДТА) является эффективным методом для изучения термических процессов, происходящих в материалах при нагревании или охлаждении. Кривая ДТА отображает разницу температур между образцом и эталоном в зависимости от времени или температуры.

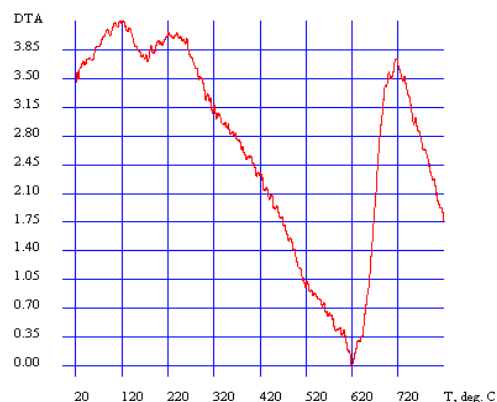
Полученные температурные зависимости роста кристаллов от температуры представлены на рисунках 33, а–е.

Основной интерес представляют изменения выше температурного порога 420 °С, т.к. до этой температуры имеет место испарение влаги. Для всех

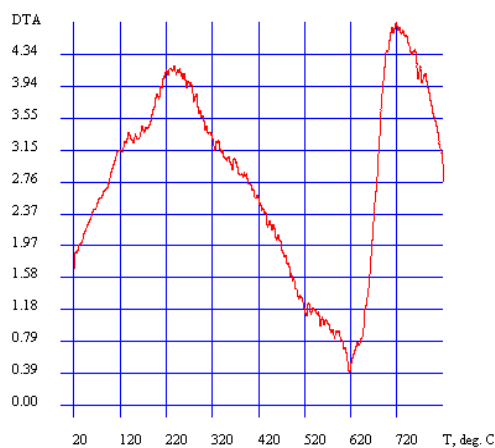
рассматриваемых синтезированных глушенных стекол характерно наличие экзоэффектов, свидетельствующих о переходе из аморфного состояния в кристаллическое [67, 79].



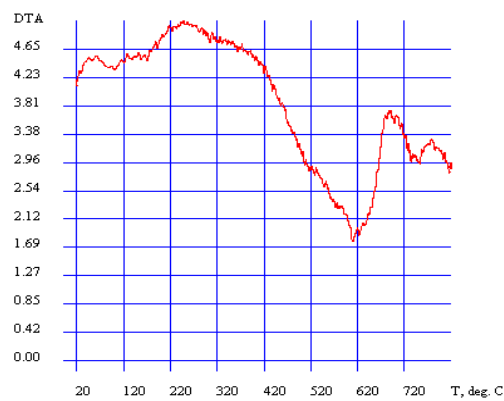
а



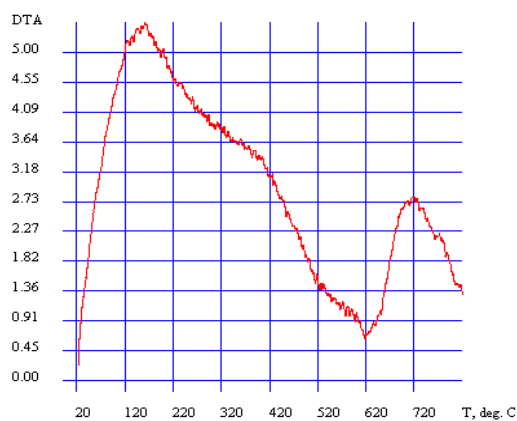
б



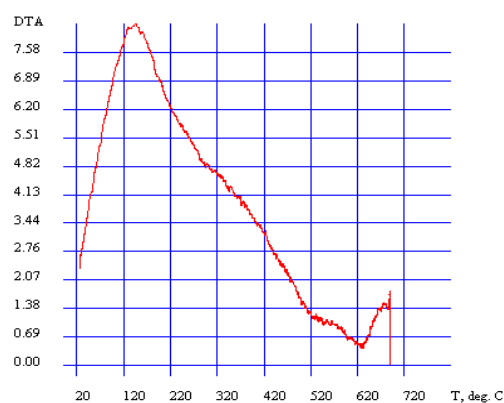
в



г



д



е

Рисунок 33 – ДТА стекол состава: а–С.1.1, б–С.1.2, в–С.1.4, г–С.1.6, д–С.2.1, е–С.2.2

На рисунке 33, для всех полученных диаграмм фосфатных характерно, что температура начала образования центров кристаллизации лежит в пределах от 610 до 640 °С, а интенсивный рост кристаллов в диапазоне от 680 до 720 °С. У стекол составов №1 интенсивность экстремума при температуре 720 °С выше, чем у состава второй группы, что может свидетельствовать о более высокой степени кристаллизации составов первой группы.

На рисунке 33, г для состава С.1.6 определяются два пика, которые соответствуют эндо- и экзоэффектам на кривой ДТА.

Эндотермические эффекты – это отклонения кривой ниже базисной линии указывают на поглощение тепла образцом. Это характерно для процессов плавления, испарения, дегидратации и других эндотермических реакций.

Экзотермические эффекты - отклонения кривой выше базисной линии соответствуют выделению тепла, свидетельствующему о процессах горения, поликонденсации, разложении и других экзотермических реакциях.

Амплитуда отклонения кривой от нулевой линии отражает интенсивность протекающего термического процесса. Более крупные отклонения означают большие изменения тепловой мощности.

Площадь термического эффекта на кривой ДТА связана с количеством выделившегося или поглощённого тепла и обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности образца. То есть, при низком коэффициенте теплопроводности образец дольше удерживает тепло, и площадь эффекта уменьшается. Форма эндо- и экзоэффектов зависит от скорости нагревания. Медленное нагревание даёт широкие и округлые пиковые профили, быстрое нагревание формирует остроконечные и узкие пики [50].

Наиболее интенсивный пик соответствует образованию первой кристаллической фазы. 600 °С – температура образования центров кристаллизации, а при температуре 680 °С наблюдается наиболее интенсивный рост. Можно предположить, что рост кристаллов идет за счет введения в стекло компонента, содержащего фосфор.

Второй минимум наблюдается при 740 °С. Эта температура соответствует началу образования зародышей кристаллизации второй кристаллической фазы.

При температуре 760 °С виден второй максимум, отвечающий наиболее интенсивному росту кристаллов в этой фазе. Этот пик может соответствовать наличию кристаллизации за счет красящих компонентов, добавленных в стекло (CdS, Se).

В результате анализа полученных данных, представленных на рисунке 33, можно сделать вывод, что все фосфатные стекла имеют приблизительно одинаковую температуру кристаллизации, различие может быть в 5 – 10 °С. Чем выше концентрация фосфата, тем выше кристаллизация.

Результаты измерения характеристических температур синтезированных стекол приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Характеристические температуры синтезированных стекол

№ состава	Температуры начала кристаллизации и роста кристаллов, °С				
	1 $t_{н.кр}$	1 $t_{кр}$	2 $t_{н.кр'}$	2 $t_{кр'}$	3 $t_{н.кр''}$
C.1.1-C.1.9	620	700	-	-	-
C.1.6	600	680	740	760	-
C.2.1-C.2.9	620	720	-	-	-

3.3.2 Кристаллизационная способность стекол

Кристаллизационная способность полученных стекол была оценена визуально с помощью политермического метода. Интервал нагрева камеры градиентной печи составлял от 500 до 900 °С. Время выдержки 30 минут [5].

Схематичное изображение лодочек представлено на рисунке 34.

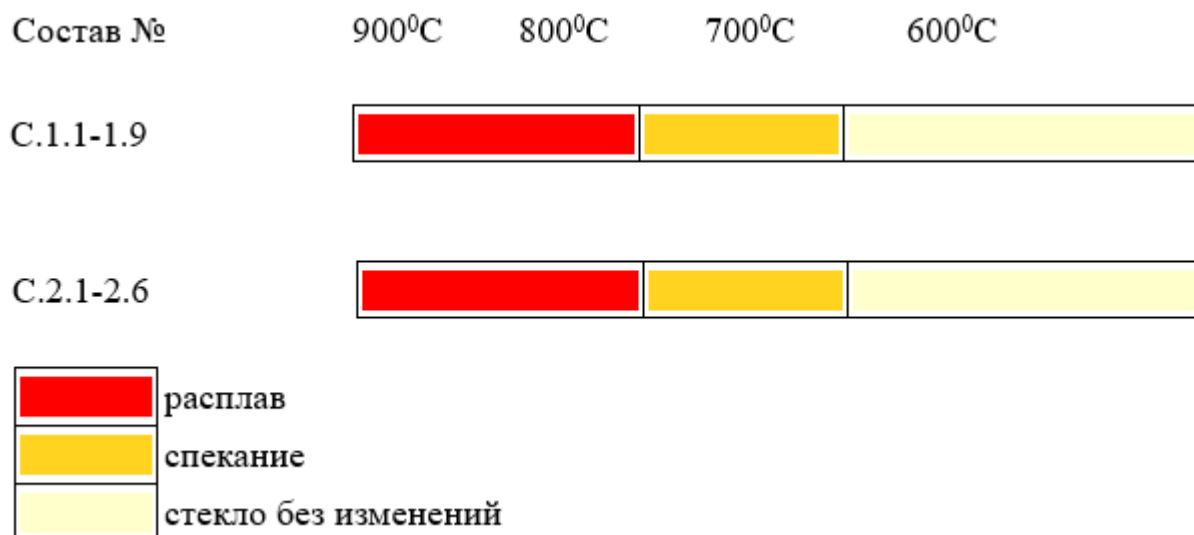


Рисунок 34 – Кристаллизационная способность глушенных стекол

На основе проведенных исследований политермическим методом было установлено, никаких видимых изменений до температуры 620 °С с образцами стекла не происходит [46]. А только в интервале температур от 620 °С до 720 °С стекло начинает плавиться и кристаллизоваться.

При температуре выше 720 °С происходит начало растекания стекла и при 800 °С можно говорить о его полном растекании, при этом кристаллизация остается без изменений. Поверхность становится гладкой, без дефектов, имеет стеклянный блеск. Данные хорошо согласуются с результатами дифференциально - термического анализа. Результат исследования кристаллизационной способности стекол в лодочке представлен на рисунке 35, который соответствует схематическому изображению рисунка 34.



Рисунок 35 – Кристаллизационная способность стекол

3.3.3. Качественный рентгенофазовый анализ

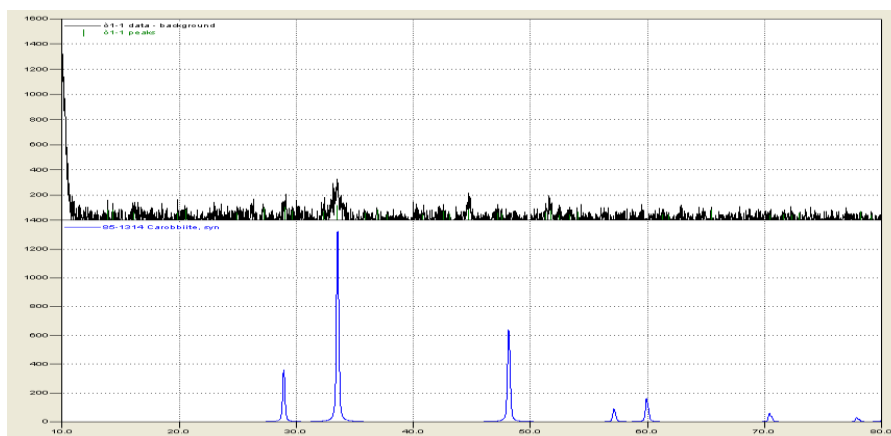
В данной работе рентгенофазовый анализ использовали для определения фазового состава синтезированных глушеных стекол в зависимости от температурного режима синтеза [38, 72].

В работе был использован рентгенофазовый анализ методом порошка для определения фазового состава синтезированных глушеных стекол. Результаты исследования показаны на рисунках 36–43.

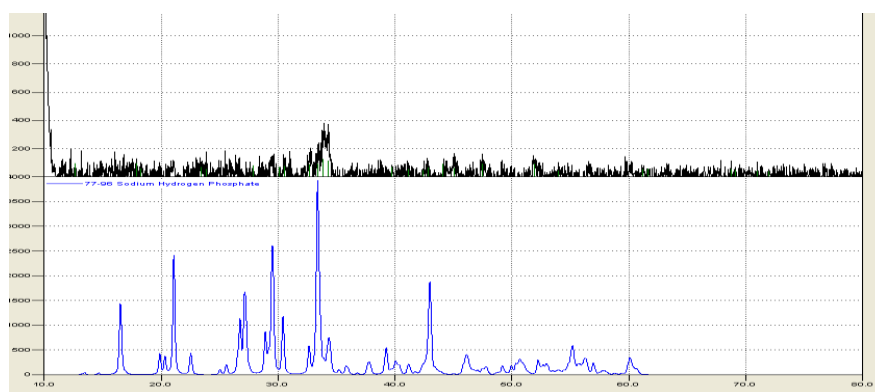
На всех дифрактограммах, снятых с синтезированных составов глушеных стекол, были выявлены небольшие рефлексы, свидетельствующие о зарождении кристаллов. Вследствие введения красителей в стекло – это кристаллы фосфатов щелочно-земельных металлов.

В результате исследования было установлено, что рост кристаллов соответствует температурным диапазонам: для составов первой группы – 680 – 740 °С; 680 – 720 °С – для составов второй группы [73].

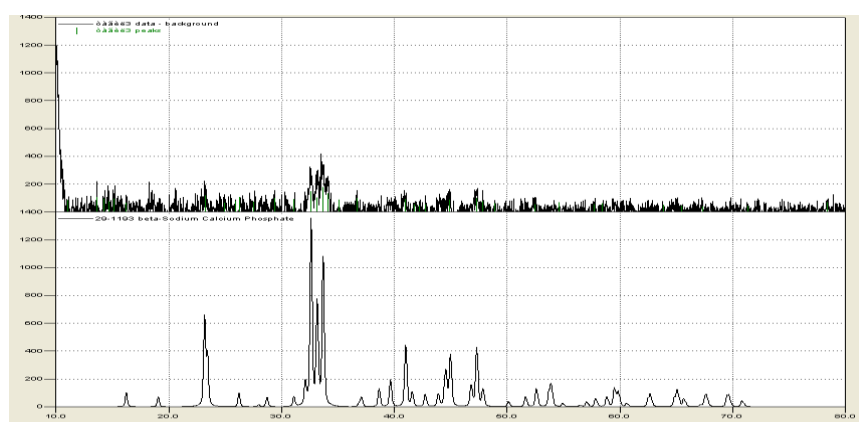
В стекле состава С.1.1 обнаружено начало кристаллизации KF/NaF . Дифрактограмма и ее расшифровка показаны на рисунке 36, *а*. В стекле состава С.1.2 обнаружено зарождение кристаллов $\text{Na}_5(\text{P}_2\text{O}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$, показанные на рисунке 36, *б*. Для состава С.1.3 характерно начало кристаллизации Na_3PO_4 , показано на рисунке 36, *в*. На рисунке 37, *а* и *б* представлен состав С.1.4, в котором было определено наличие сразу двух соединений – $\text{Na}_5\text{H}_4(\text{PO}_3)_4$, NaCaPO_4 . В стекле состава С.1.5 обнаружено начало кристаллизации Na_2O , что изображено на рисунке 37, *в*.



а

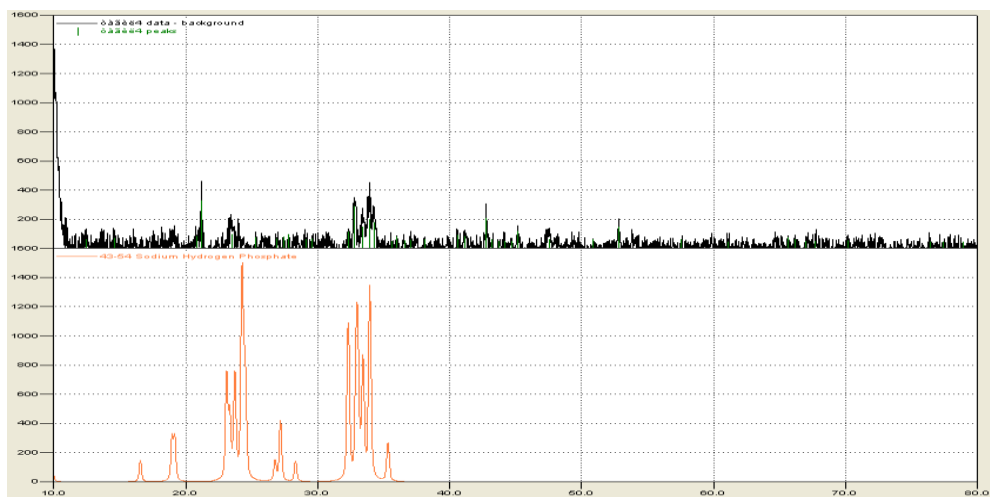


б

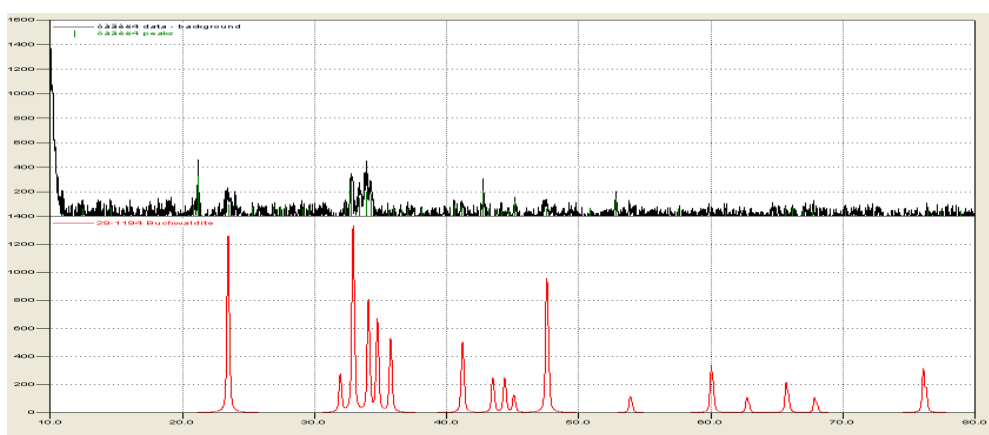


в

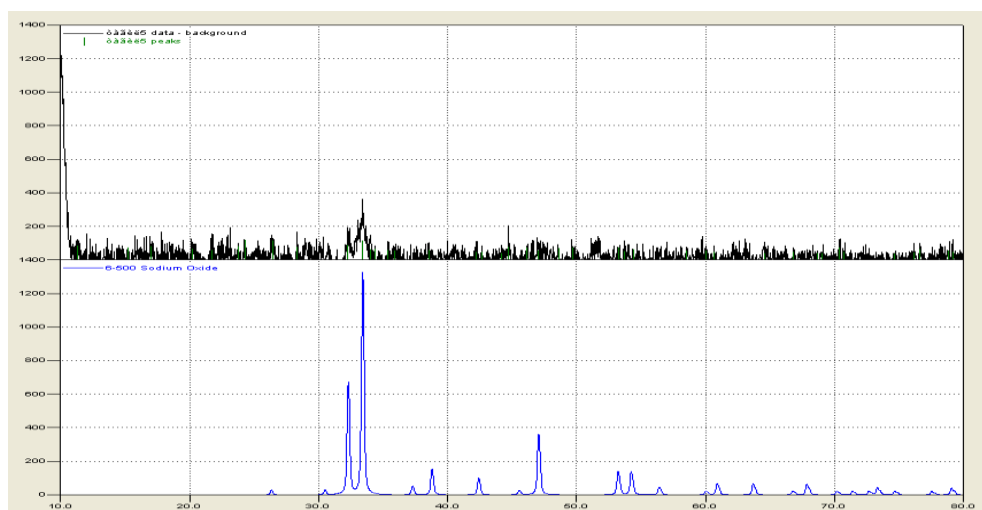
Рисунок 36 – Дифрактограммы составов С.1.1, С.1.2, С.1.3: а - состав С.1.1 образование KF/NaF , б - состав С.1.2 образование $\text{Na}_5(\text{P}_2\text{O}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$, в - состав С.1.3 образование Na_3PO_4



а



б



в

Рисунок 37 – Дифрактограммы составов С.1.4, С.1.5:

а – образование $\text{Na}_5\text{H}_4(\text{PO}_3)_4$; б – образование NaCaPO_4 ; в – образование Na_2O

Соединения с фосфором предположительно существуют в составах С.1.6 – NaCaPO_4 , С.1.7 – $\text{NaCaPO}_4, \text{Na}_3\text{PO}_4$, С.1.9 – $\text{Na}_3\text{PO}_4, \text{Na}_{2.5}(\text{PO}_4)$, С.2.2 – CaNaPO_4 ,

C.2.3 – $\text{CaNa}(\text{PO}_4)_3$, C.2.4 – $\text{Na}_5\text{Na}_4(\text{PO}_4)_3$, C.2.5 – NaCaPO_4 , представленном на рисунке 38.

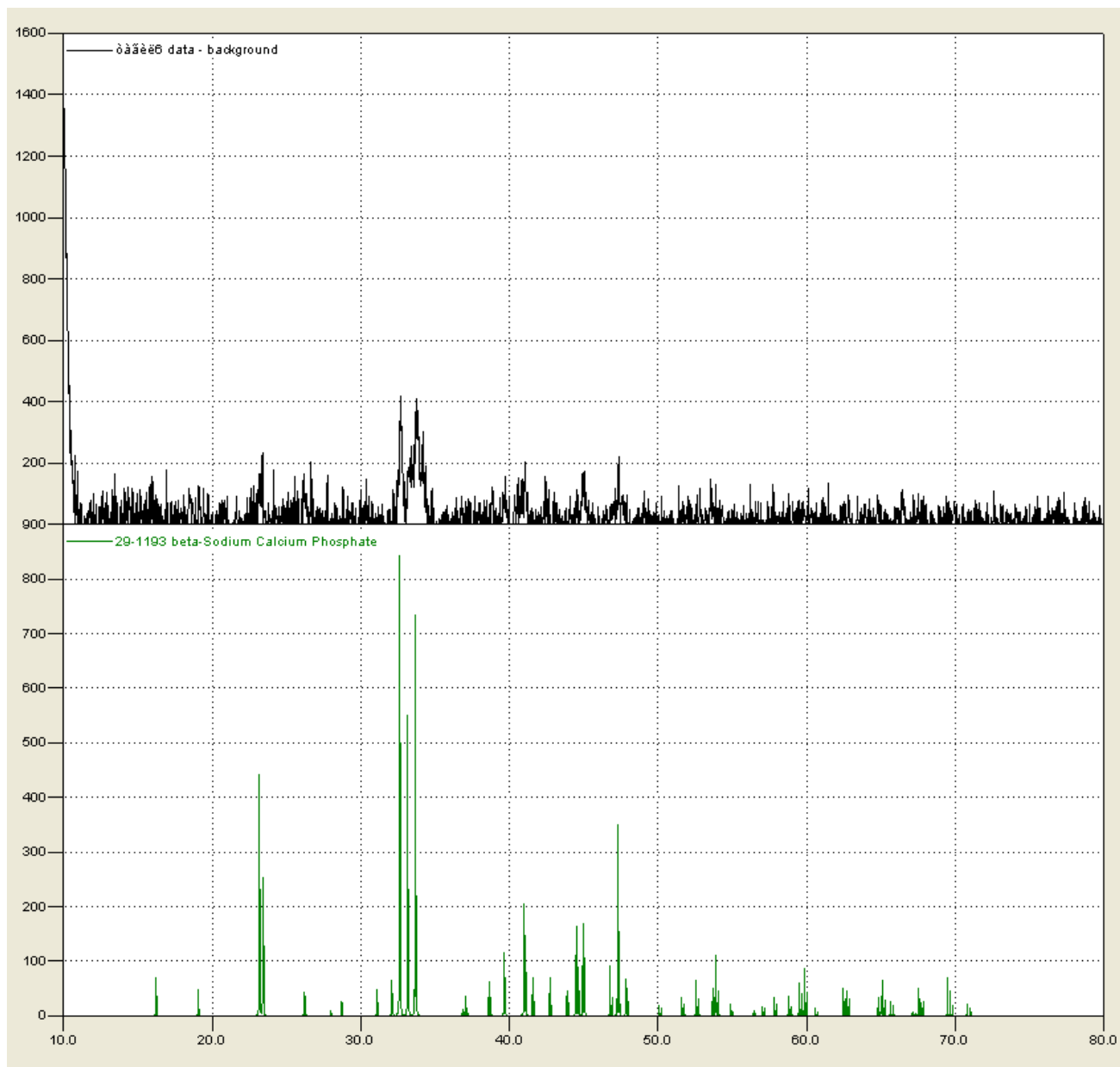
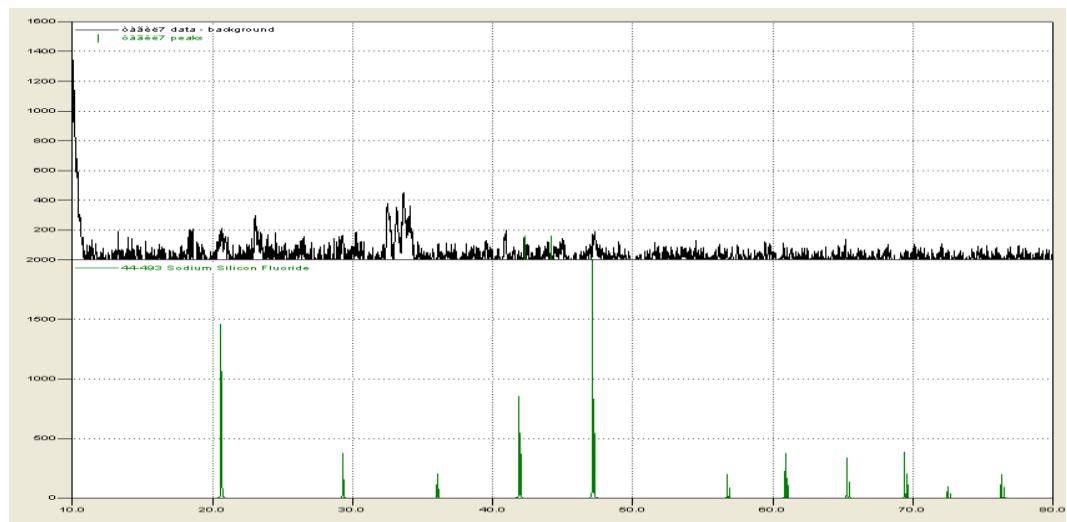
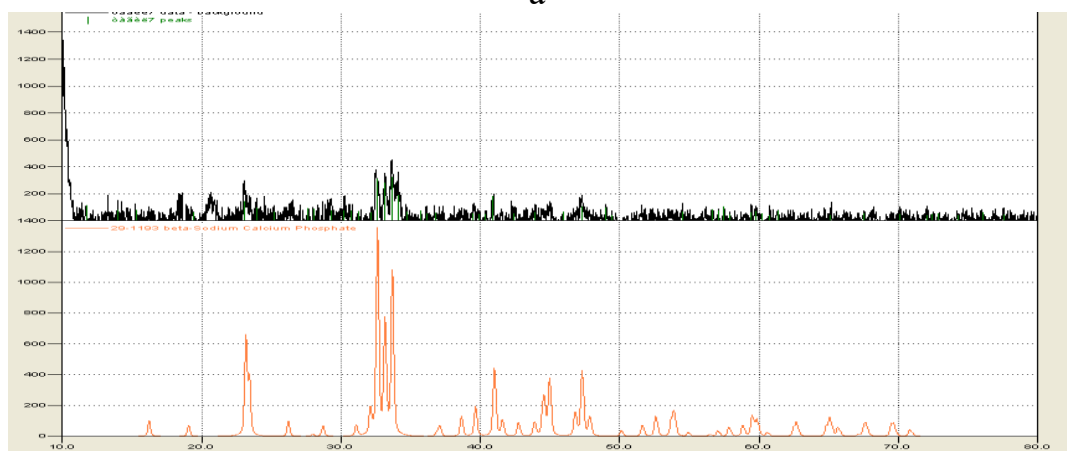


Рисунок 38 – Дифрактограммы состава С.1.6; образование NaCaPO_4

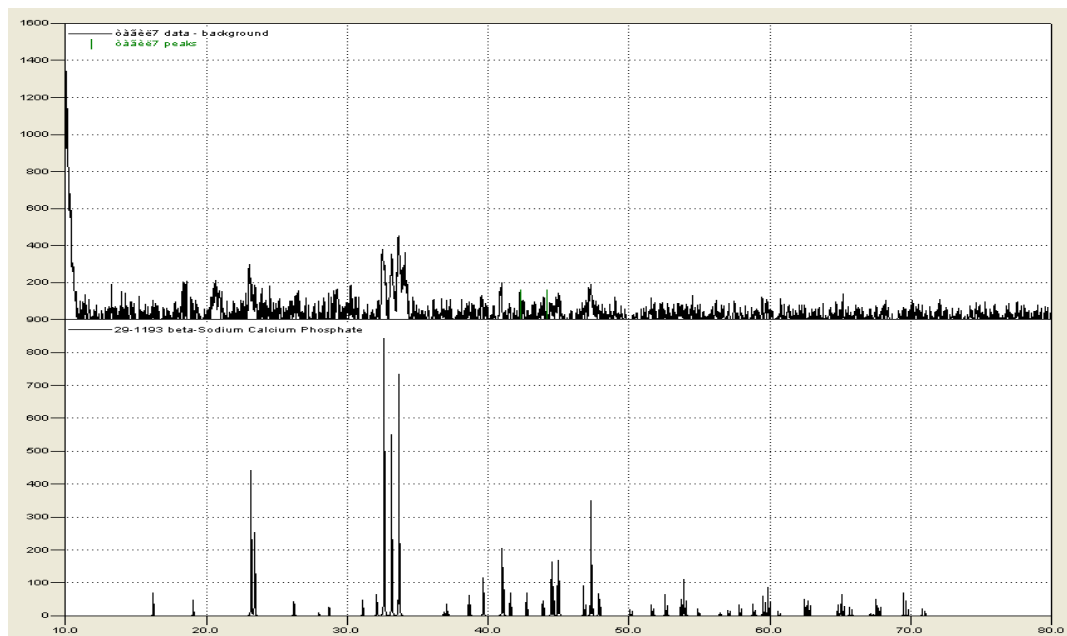
В то же время в составе С.1.7 обнаружено начало кристаллизации Na_2SiF_6 , как показано на рисунке 39, а.



а



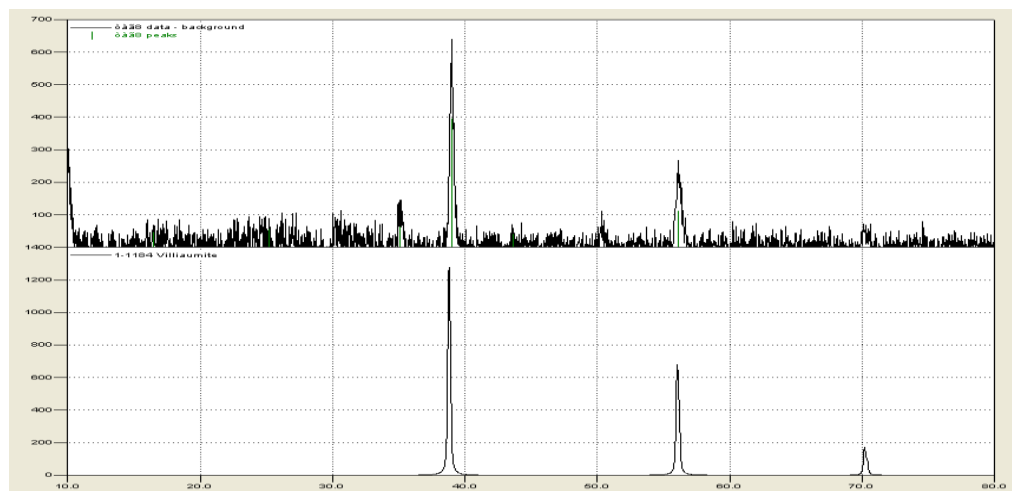
б



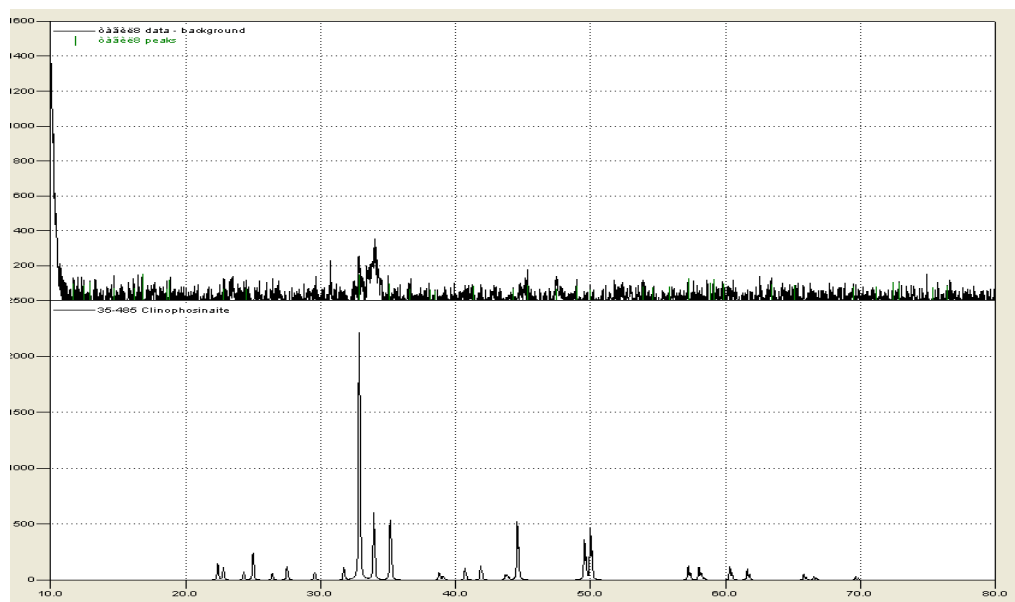
в

Рисунок 39 – Дифрактограммы состава С.1.7: а – образование Na_2SiF_6 ; б – образование NaCaPO_4 ; в – образование Na_3PO_4

В стекле состава С.1.8 обнаружено начало кристаллизации NaF, изображен на рисунке 40, а.



а

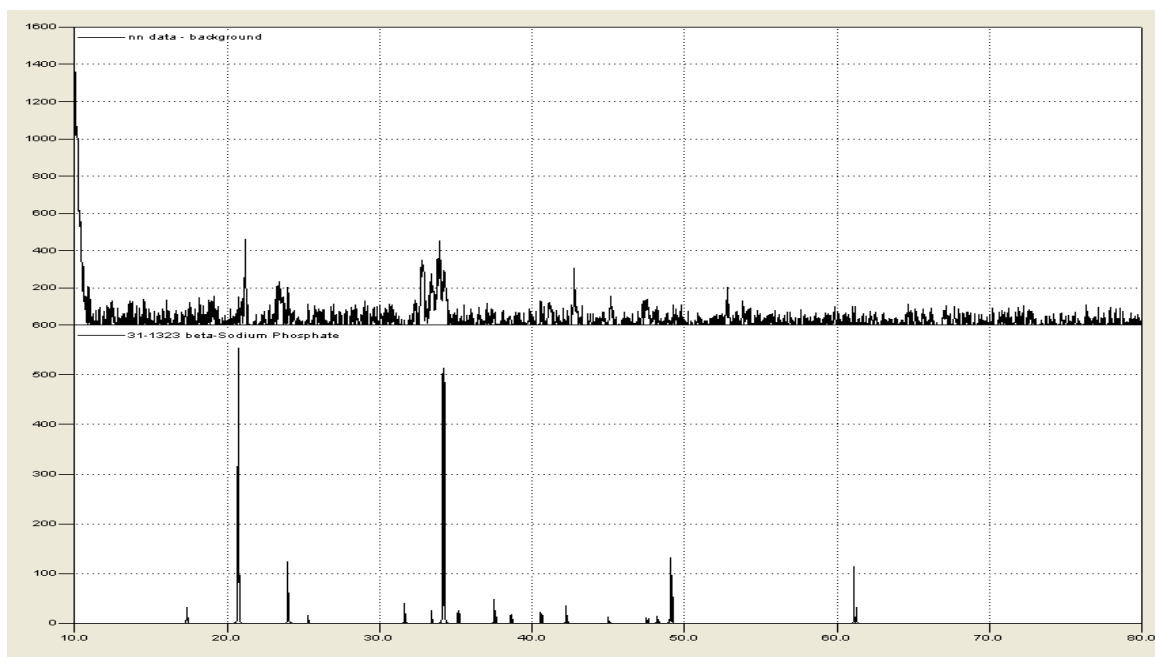


б

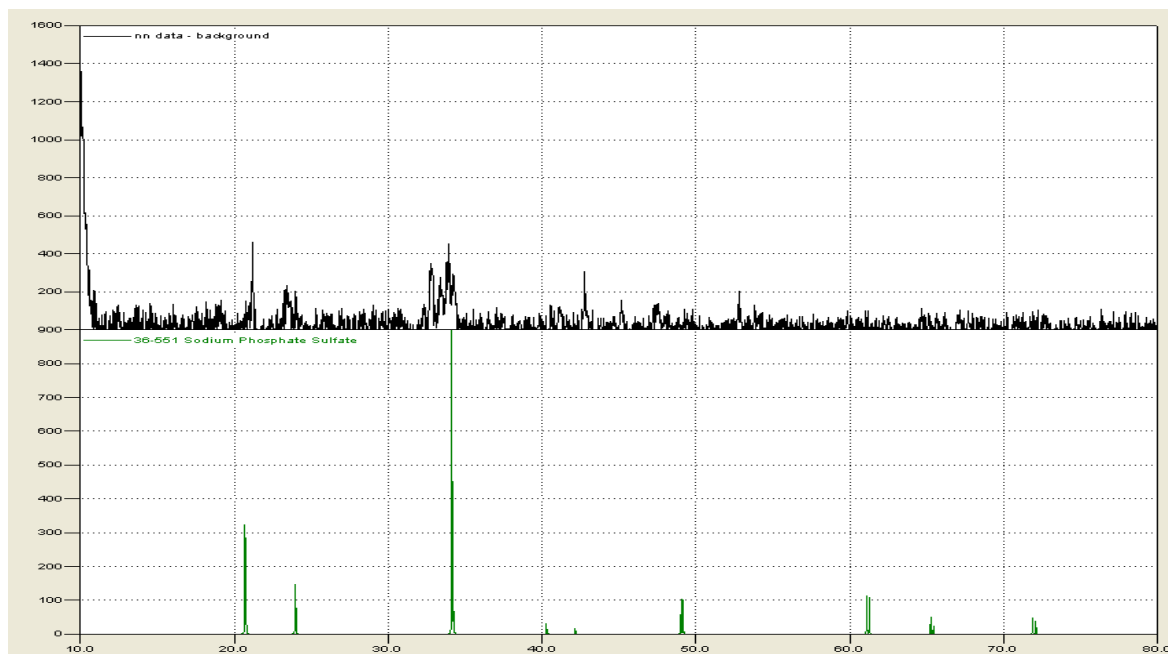
Рисунок 40 – Дифрактограммы состава С.1.8: а – образование NaF;

б – образование $\text{Na}_3\text{CaPSiO}_7$

Для состава С.2.1 характерно начало кристаллизации KF/NaF – на рисунок 41, а. В стекле состава С.2.6 начинает кристалловаться CaSiO_3 , что показано на рисунке 43, в. Образование кристаллов KF/NaF в составе С.2.1 представлено на рисунке 42, а; кристаллов CaNaPO_4 в составе С.2.2 на рисунке 42, б; кристаллов $\text{CaNa(PO}_4)_3$ в составе С.2.3 – на рисунке 42, в.

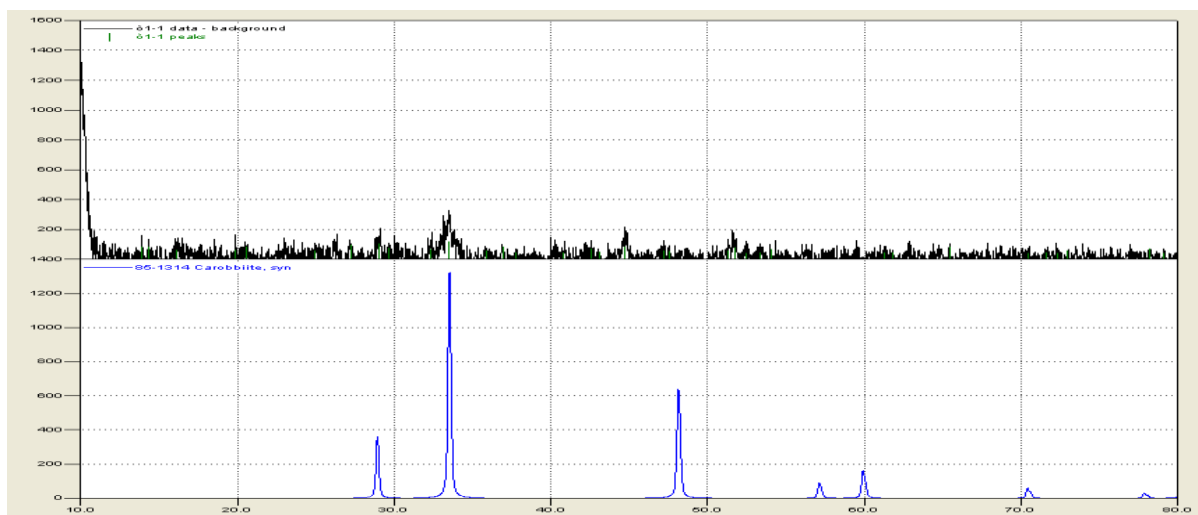


а

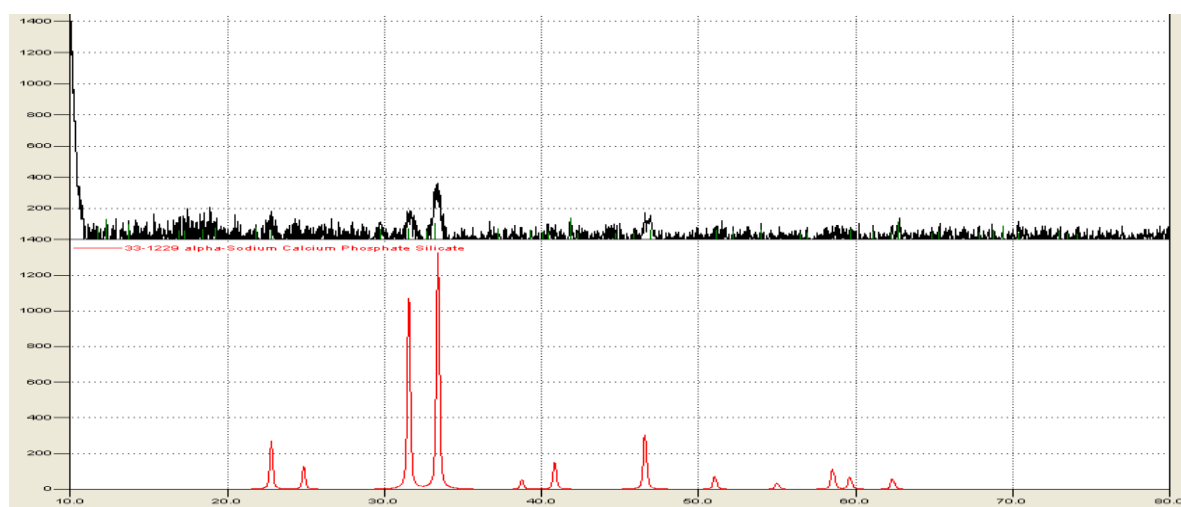


б

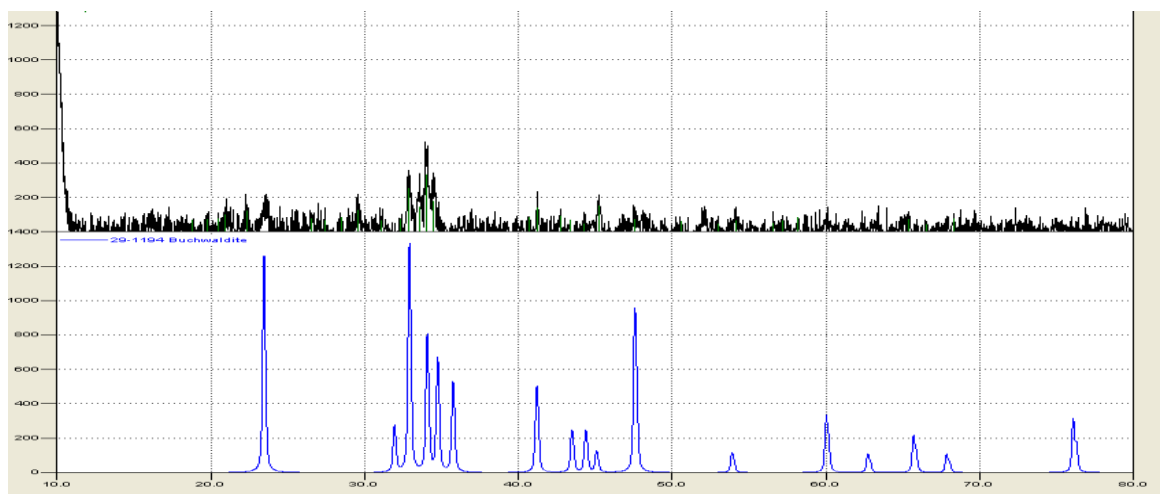
Рисунок 41 – Дифрактограммы состава С.1.9: а – образование Na_3PO_4 ;
 б – образование $\text{Na}_{2,5}(\text{PO}_4)$



а

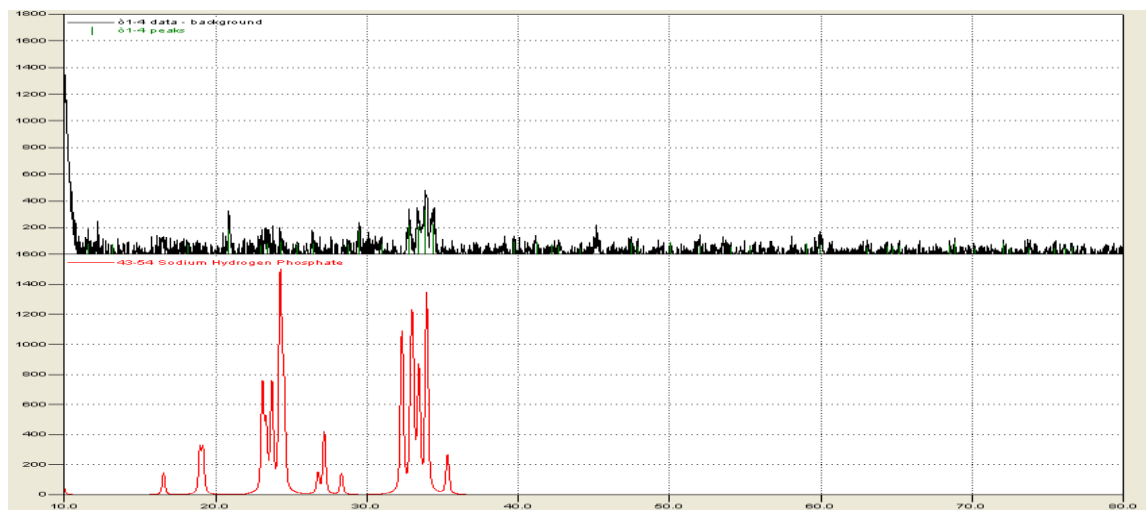


б

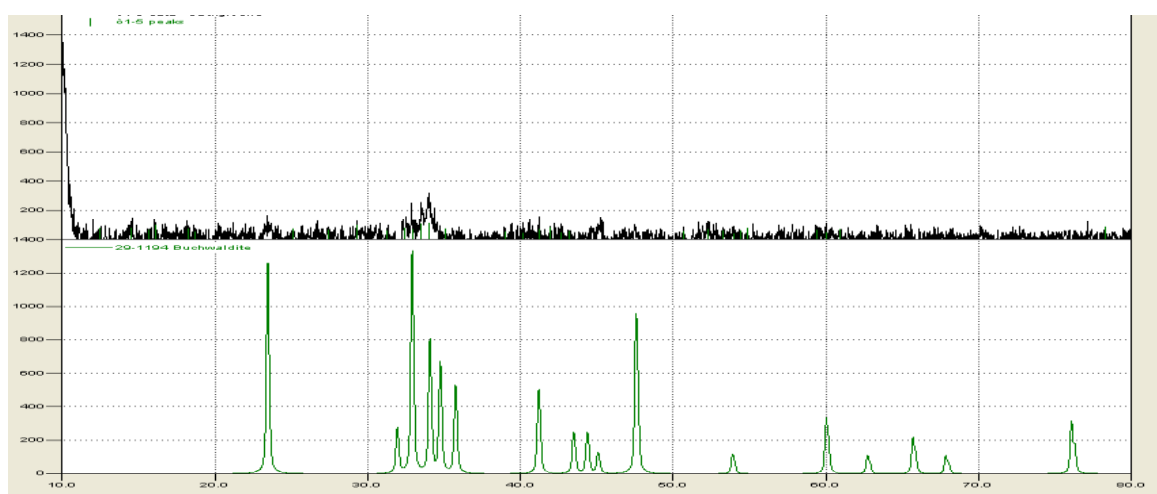


в

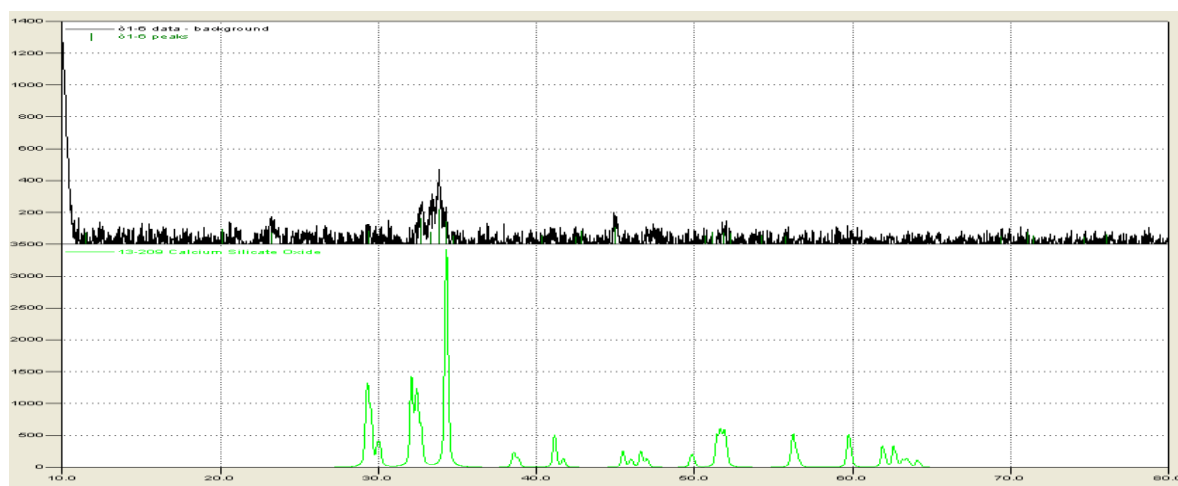
Рисунок 42 – Расшифровка дифрактограммы: а - состав С.2.1, образование KF/NaF ; б - состав С.2.2, образование CaNaPO_4 ; в – состав С.2.3, образование $\text{CaNa(PO}_4)_3$



а



б



в

Рисунок 43 – Дифрактограммы: а - состав С.2.4, образование $\text{Na}_5\text{Na}_4(\text{PO}_4)_3$; б - состав С.2.5, образование NaCaPO_4 ; в – состав С.2.6, образование CaSiO_3

Данные по кристаллообразованию сведены в таблице 23 и 24.

Таблица 23 – Кристаллические соединения в стеклах состава С.1.1 – С.1.9

Состав, №	Наименование кристаллов
С.1.1	KF/NaF
С.1.2	$\text{Na}_5(\text{P}_2\text{O}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$
С.1.3	Na_3PO_4
С.1.4	$\text{Na}_5\text{H}_4(\text{PO}_3)_4$
С.1.5	NaCaPO_4
С.1.6	NaCaPO_4
С.1.7	Na_2SiF_6 NaCaPO_4 Na_3PO_4
С.1.8	NaF $\text{Na}_3\text{CaPSiO}_7$
С.1.9	Na_3PO_4 $\text{Na}_{2,5}(\text{PO}_4)$

Таблица 24 – Кристаллические соединения в стеклах состава С2.1 – С2.9

Состав, №	Наименование кристаллов
С.2.1	KF/NaF
С.2.2	CaNaPO_4
С.2.3	$\text{CaNa}(\text{PO}_4)_3$
С.2.4	$\text{Na}_5\text{Na}_4(\text{PO}_4)_3$
С.2.5	NaCaPO_4
С.2.6	CaSiO_3
С.2.7	CaSiO_3
С.2.8	NaCaPO_4
С.2.9	$\text{Na}_5\text{Na}_4(\text{PO}_4)_3$

В результате проведенного исследования с помощью рентгенофазового анализа было установлено, что основной фазой в синтезированных глушеных стеклах является аморфная фаза, о чем свидетельствует наличие аморфное гало в области $2\theta = 26 - 30^\circ$. Выявлено и представлено на дифрактограммах на рисунках 43–60, что во всех композициях стекол присутствуют фториды и фосфаты в качестве кристаллической фазы, которые вводились в качестве глушителей. Поэтому можно сказать, что введение красителей не оказывает влияние на структуру стекла [68, 22].

3.4 Колористические характеристики исследуемых стекол

3.4.1 Спектрофотометрический метод измерения цвета

Для определения цветовых координат в системе CIE Lab были выбраны 18 образцов. Данные, полученные по анализируемым образцам приведены в таблице 25 [76].

По полученным результатам была построена цветовая модель Lab, представленная на рисунке 44, по которой определили к какой части спектра относятся синтезированные образцы стекол [43, 17]. Можно заметить, что с увеличением концентрации глушителя в составе стекол цвет становится более насыщенным и темным [88].

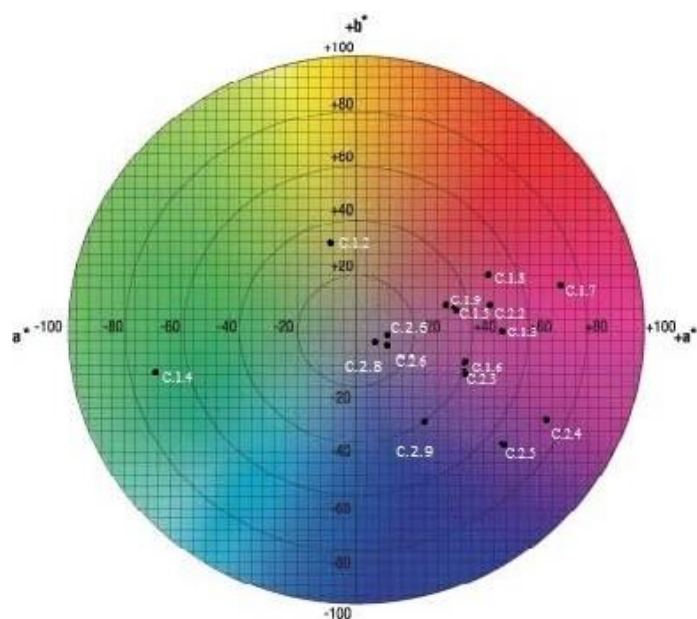


Рисунок 44 — Цветовая модель синтезированных глушеных стекол

Таблица 25 – Цветовые характеристики образцов в системе координат Lab

Номер образца	L	a	b
C.1.2	72,769	-7,198	33,808
C.1.3	58,592	0,477	50,498
C.1.4	65,113	-17,534	48,846
C.1.5.	34,945	7,495	-30,978
C.1.6	39,011	-13,978	-10,041
C.1.7	69,835	16,859	26,355
C.1.8	44,811	21,821	-12,812
C.1.9	33,412	8,271	-19,341
C.2.1	82,374	0,048	4,566
C.2.2	45,183	3,993	-32,395
C.2.3	39,011	-16,541	-4,712
C.2.4	63,065	-25,352	36,573
C.2.5	56,517	51,815	-41,061
C.2.6	33,812	12,98	-5,697
C.2.7	32,876	53,218	-8,912
C.2.8	65,42	7,314	-4,112
C.2.9	33,828	20,156	-32,041

3.5 Оптические характеристики

Спектр пропускания — это зависимость коэффициента пропускания от длины волны или частоты (волнового числа, энергии кванта и т.д.) излучения. Применительно к свету такие спектры называют также спектрами светопропускания.

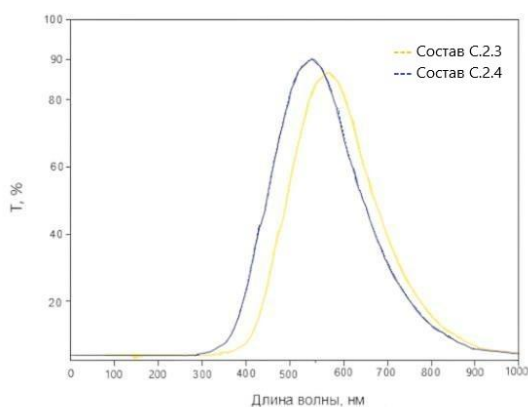
Были сняты спектры пропускания 5 образцов стекол с введением фосфорного ангидрида в состав до 5 мас. %. Составы стекол представлены в таблице 26.

Данные исследования проводились на базе АО «ЦНИИ «Электрон» для введения в дальнейшем исследуемых стекол в качестве светофильтров в опытное производство фотоприёмников [58, 74].

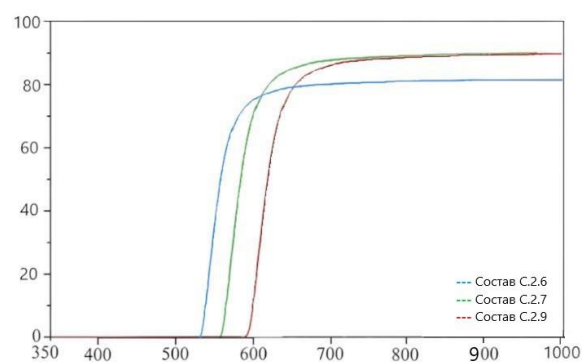
Таблица 26 – Составы стекол с введением фосфорного ангидрида до 5 мас. % и оксидов щелочных и щелочно - земельных металлов

№ состава, мас. %	С. 2.3	С. 2.4	С. 2.6	С. 2.7	С. 2.9
SiO ₂	59,7	59,7	59,7	59,7	59,7
Al ₂ O ₃	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
CaO	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Na ₂ O	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7
K ₂ O	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1
ZnO	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
B ₂ O ₃	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
P ₂ O ₅	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
K ₂ Cr ₂ O	0,05	0,2	-	-	-
CuO	1,2	0,3	-	-	-
MnO ₂	-	-	0,8	-	-
CoO	-	-	0,02	-	-
CdS	-	-	-	0,4	0,2
Se	-	-	-	0,3	0,3
ВКА	-	-	-	0,2	-

Результаты регистрации спектров представлены на рисунке 45 а, б.



а



б

Рисунок 45 – Спектры пропускания, измеренные на спектрофотометре АО «ЦНИИ «Электрон» СФ-256 УВИИ на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201:

а) видимая область спектра, б) инфракрасная область спектра

На рисунке 45 представлены спектральные кривые стекол из таблицы 28.

На рисунке 45, а – контур, выделяющий спектр от 450 до 700 нм, что соответствует относительной видимости человеческого глаза ГОСТ 8.332-2013.

Принцип работы таких оптических фильтров заключается в том, что они не пропускают (блокируют) лучи с длиной волны от 0 до 450 нм и от 700 нм с интенсивностью - 90 %.

На рисунке 45, б – контур, отрезающий длинноволновый с граничной длиной волны 740 нм с интенсивностью 90 %.

Отрезающие оптические фильтры используются в лазерных оптических системах для выделения определённой спектральной области и для удаления нерабочей части спектра. В данном случае рабочая зона фильтра – инфракрасная.

По результатам исследования данные стекла, представленные на рисунке 46, могут использоваться в качестве монохроматоров для корректировки выделяемого спектра при измерении чувствительности приемников и фильтров диапроекторов. Синтезированные стекла требуют дальнейшего исследования.



Рисунок 46 – Фосфатные светофильтры, с добавлением в качестве красителя:
а) CdS и Se, б) CoO и MnO₂, в) Fe₂O₃ и K₂Cr₂O₇

3.6 Выводы по главе 3

1. Синтезированы составы глушенных стекол, с введением фосфорного и фторидного иона в разном соотношении.
2. Были определены физико-химические свойства синтезированных стекол:
 - ТКЛР составил 108×10^{-7} 1/град;
 - плотность варьируется в диапазоне 1,2 -1,6 г/см³.
3. Установлено, что синтезированные стекла могут быть использованы в агрессивных средах.
4. Рассчитаны температурные режимы отжига стекла, где верхняя граница температурного интервала составила 650 °С, нижняя - 550 °С для первого состава стекол и 640 °С и 540 °С - для второго состава соответственно.
5. Были определены механические свойства стекол:
 - твердость варьируется в диапазоне 4,3–6,2 Гпа;
 - прочность — 120–152 Мпа.
6. Получены характеристические температуры начала образования центров кристаллизации, которые лежат в пределах 610 - 640 °С; интенсивный рост

кристаллов наблюдается в диапазоне 680 – 720 °С. Определено наличие кристаллов фосфатов и фторидов разной конфигурации, оказывающих значительное влияние на физико – химические и физико – механические свойства стекол.

8. Построены координаты цвета и цветности в плоскости L, а, в, что дает возможность прогнозирования получения заданного цвета в зависимости от химического состава стекла.

9. Зарегистрированы спектры светопропускания 5 образцов стекол. Графики соответствуют видимой области спектра (450 до 700 нм) и инфракрасной (от 700 нм интенсивностью 90 %), что дает возможность использовать синтезированные стекла в качестве светофильтров.

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА СВИНЦА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОЛОРИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРУЕМЫХ СТЕКОЛ

4.1 Исследуемые количества оксида свинца

Свинцосодержащие стекла являются объектом исследования уже многие десятилетия благодаря ряду уникальных свойств, обусловленных особенностями их структуры. За счет введения в состав стекла оксида свинца в различных концентрациях улучшаются колористические свойства стекол [43, 71, 79].

Для исследования влияния концентрации оксида свинца на физико-химические свойства в состав исследуемых стекол вводили свинцовый сурик в количествах 5, 10, 15 и 20 % сверх массы образца [9]. Образцы синтезированных стекол представлены на рисунке 47.

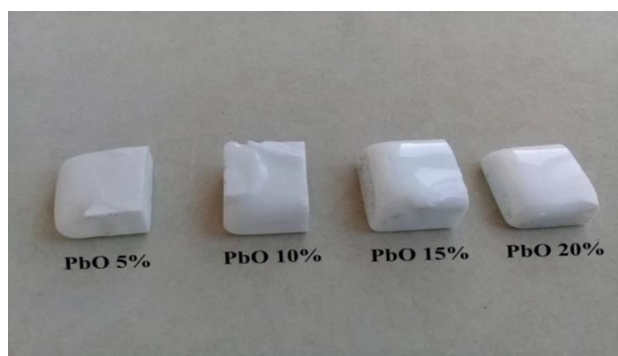


Рисунок 47 – Экспериментальные образцы составов из таблицы 29

Составы синтезированных стекол представлены в таблице 27.

Таблица 27 – Составы опаловых стекол, содержащих оксид свинца

№ состава	Содержание, мас. %							
	PbO	S	SiO ₂	Na ₂ O	Na ₂ SiF ₆	B ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃
1	5	0,5	51,93	19,98	12,21	3,14	9,20	3,54
2	10	0,5	51,93	19,98	12,21	3,14	9,20	3,54
3	15	0,5	51,93	19,98	12,21	3,14	9,20	3,54
4	20	0,5	51,93	19,98	12,21	3,14	9,20	3,54

4.2 Исследование влияния состава синтезированных стекол на дилатометрические свойства

В данной работе дилатометрические кривые образцов состава №2 и №4 были получены при помощи вертикального кварцевого дилатометра ДКВ-4, а кривые образцов состава №1 и №3 – автоматического ДКВ-5, представлены на рисунке 48 и 49. Значения характеристических температур указаны в таблице 28.

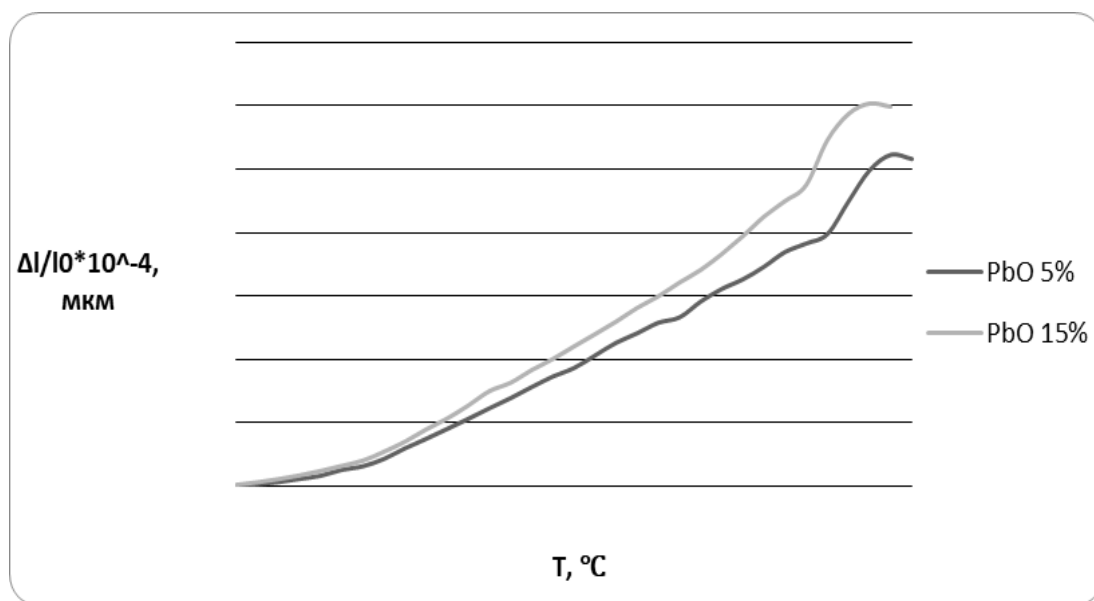


Рисунок 48 – Дилатометрические кривые КТЛР образцов №1 (PbO 5 %) и №3 (PbO 15 %)

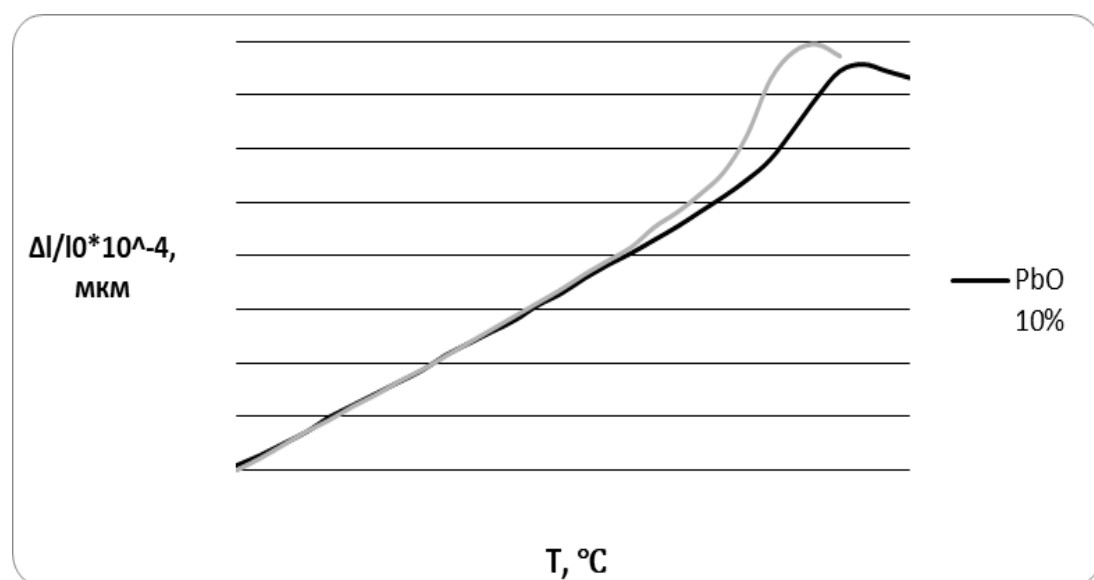


Рисунок 49 – Дилатометрические кривые КТЛР образцов №2 (PbO 10 %) и №4 (PbO 20 %)

Таблица 28 – Зависимость коэффициента термического расширения от количества вводимого оксида свинца в состав стекла

№ состава	Содержание PbO в образцах, %	T _g , °C	T _{нд} , °C	$\alpha \cdot 10^{-7}$, K ⁻¹
1	5	510	580	97
2	10	482	573	98
3	15	475	545	100
4	20	460	518	101

4.3 Определение плотности

С помощью метода гидростатического взвешивания в дистиллированной воде была определена плотность экспериментальных образцов свинецсодержащего опалового стекла [53, 3, 35, 76]. По данным из таблицы 29 можно заметить, что при увеличении содержания PbO на 5 %, плотность стекла увеличивается примерно на 0,12 г/см³.

Таблица 29 – Измерение плотности стекол

Содержание PbO, мас. %	5	10	15	20
$\rho_{\text{стекло}}$, г/см ³	2,6388	2,7458	2,8623	2,9892

4.4 Определение химической устойчивости

Химическую стойкость экспериментальных образцов исследовали в таких средах, как дистиллированная вода, натриевая щелочь и соляная кислота в соответствии с ГОСТ 10134.0-82.

Были определены классы гидролитической стойкости, кислото- и щелочестойкости и представлены в таблице 30.

По результатам исследования видно, что введение оксида свинца в состав фосфатных стекол снижает устойчивость стекол к воздействию внешних факторов [62, 9]. Поэтому для внедрения стекол, с введением оксида свинца, в производство изготовления облицовочных материалов или материалов технической направленности, можно использовать состав с минимальным введением оксида свинца—до 5 мас. %.

Таблица 30 – Классы химической стойкости образцов

Стекло	Номер образца	Класс гидролитической стойкости	Класс кислотостойкости	Класс щелочестойкости
1	1 – H ₂ O	III	—	—
1	2 – HCl	—	II	—
1	3 – NaOH	—	—	I
2	1 – H ₂ O	III	—	—
2	2 – HCl	—	II	—
2	3 – NaOH	—	—	II
3	1 – H ₂ O	IV	—	—
3	2 – HCl	—	III	—
3	3 – NaOH	—	—	II
4	1 – H ₂ O	IV	—	—
4	2 – HCl	—	III	—
4	3 – NaOH	—	—	II

4.5 Исследование структуры стекол рентгенофазовым анализом

Результаты исследования структуры синтезированных стекол показаны на рисунке 50.

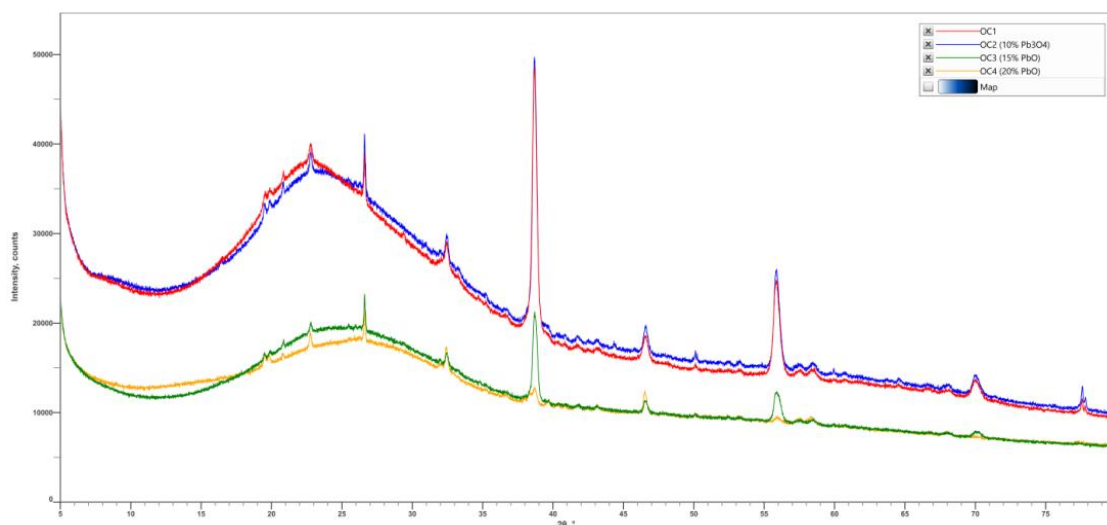


Рисунок 50 – Рентгенограмма составов: №1–красный цвет; №2–синий цвет; №3–зеленый цвет; №4–желтый цвет

После расшифровки рентгенофазовой диаграммы были выявлены образовавшиеся фазы: криолит (Na_3AlF_6), муллит ($\text{Al}_8[(\text{O}, \text{OH}, \text{F})/(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]_4$), виллиомит (NaF), кварц (SiO_2).

На рисунке 51 показана зависимость размера частиц фазы от состава образца. В фазе кварца с увеличением в образцах содержание оксида свинца, уменьшается размер частиц самой фазы. В остальных фазах – криолит, муллит, виллиомит – с возрастанием содержания оксида свинца в составе образцов, размер частиц также растет [59, 16, 60, 54, 73].

Частицы, которые выделяются в стекле при охлаждении или дополнительной тепловой обработке из-за ограниченной растворимости веществ в стекломассе, оказывают важную роль для глушения стекла. Размер этих частиц значительно больше, чем при коллоидном окрашивании, поэтому рассеивание света значительно преобладает над пропусканием и поглощением.

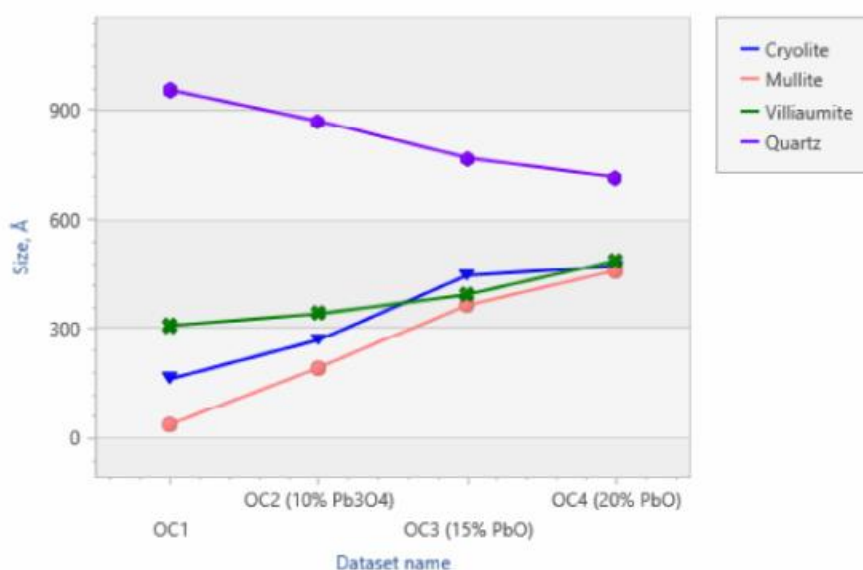


Рисунок 51 – Зависимости размера частиц каждой фазы от количества оксида свинца в составе образцов глушенных стекол

Так как частиц выделяется в стекле большое количество, то свет рассеивается во все стороны одинаково. В зависимости от размеров и количества выделившихся частиц эффект глушения получается от слабого – опалового стекла, до интенсивного – молочного стекла. Сами частицы могут давать окрас стеклу как белый, так и цветной [54].

4.6 Исследование колористических свойств синтезированных стекол

4.6.1 Определение белизны

Измерение белизны исследуемых глушеных стекол были получены результаты, представленные в таблице 31.

Таблица 31 – Калориметрические характеристики в системе $L^*a^*b^*$ (равноконтрастной)

№ состава	Содержание PbO, %	Источник света	L^*	a^*	b^*
1	5	D65	82,208	-0,271	4,015
1	5	TL84	82,374	0,048	4,566
1	5	A	82,459	0,088	4,028
2	10	D65	89,231	-1,988	2,823
2	10	TL84	89,283	-1,573	3,180
2	10	A	89,200	-1,214	2,342
3	15	D65	94,286	-2,565	1,296
3	15	TL84	94,234	-2,177	1,426
3	15	A	94,081	-2,218	0,628
4	20	D65	94,767	-2,120	0,622
4	20	TL84	94,691	-1,801	0,650
4	20	A	94,566	-1,924	0,039

Для определения влияния разных типов освещения на качество восприятия цвета было проведено исследование с участием нескольких образцов материалов и поверхностей. Под светом D65 – источник дневного света объекты воспринимаются наиболее естественно, сохраняя верность своим исходным оттенкам. Освещение от ламп накаливания A значительно усиливает красные и коричневые тона, делая предметы теплее визуально. Люминесцентные лампы типа TL84 придают объектам слегка голубоватый оттенок, подчеркивая контраст и детализацию поверхности [17].

Зависимость светлоты от концентрации PbO при источнике дневного света представлена на рисунке 52.

Метамеризм относится к феномену, при котором два образца кажутся одинаковыми по цвету при одном источнике освещения, но различаются при другом источнике. Чем больше содержания оксида свинца в синтезированных глушенных стеклах, тем сильнее выражены метамерные изменения цвета. С увеличением содержания оксида свинца до 20 % светлота увеличивает от 82,208 до 94,566.

Так как исследуемые образцы были белого цвета, а белый цвет характеризуется отсутствием собственного оттенка и максимальной отражательной способностью всех длин волн видимого спектра, то был использован косвенный метод измерения интенсивности белых образцов посредством сопоставления с образцами другого цвета. Коэффициент отражения (интенсивность) представляет собой отношение величины отраженного светового потока к величине падающего светового потока [21].

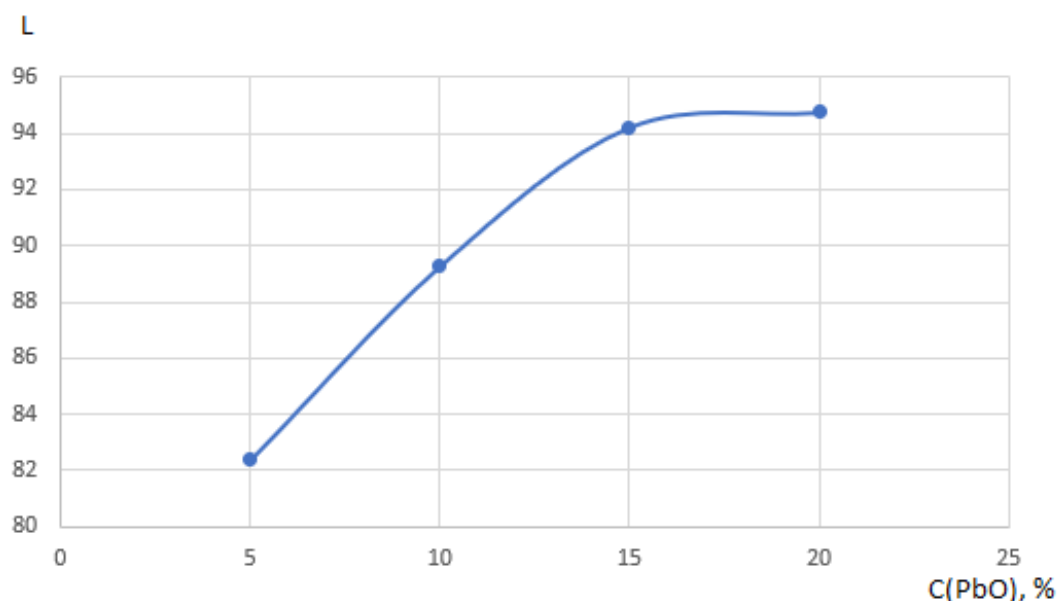


Рисунок 52 – График зависимости светлоты (L) от концентрации (C) PbO;
источник дневного света D65

В таблице 32 представлены коэффициенты отражения (R) при 3-х величинах длин волн (λ): 380 нм –фиолетовый цвет, 500 нм – зеленый цвет, 750 – красный цвет.

Таблица 32– Влияние концентрации оксида свинца на интенсивность окраски

Концентрация PbO, %	Коэффициент отражения R, %		
	$\lambda = 380 \text{ нм}$	$\lambda = 500 \text{ нм}$	$\lambda = 750 \text{ нм}$
5	44,55	59,48	61,86
10	56,49	74,71	67,98
15	69,99	87,06	75,19
20	74,72	88,29	77,83

По полученным данным был построен график зависимости коэффициента отражения от содержания свинца, представлен на рисунке 53.

Образец с наибольшим количеством PbO (20%) светлее и чище, образцов с меньшим количеством оксида свинца. При увеличении свинцового компонента интенсивность цвета растет.

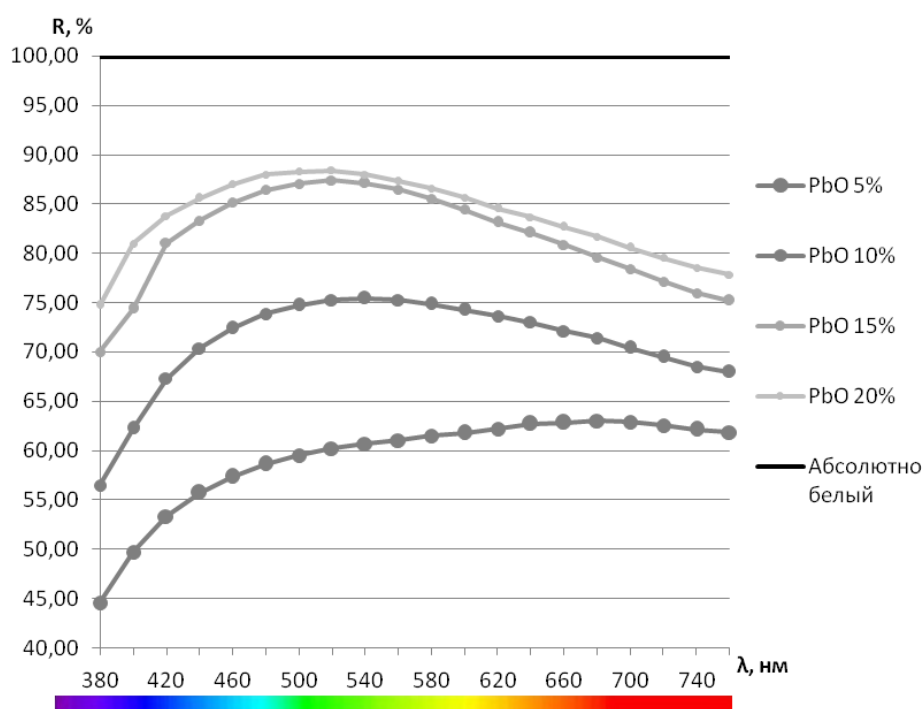


Рисунок 53 – График зависимости коэффициента отражения (R) в разных частях спектра от концентрации оксида свинца

4.6.2 Определение блеска

Блеск образцов исследован в соответствии с ГОСТ 896-69 фотоэлектрическим методом с помощью блескомера марки ФБ-2 [43, 17]. Результаты представлены в таблице 33.

Оксид свинца придает блеск изделиям из глушеного стекла. При увеличении свинцового компонента, блеск стекла увеличивается с 38 до 80 %.

Таблица 33 – Блеск образцов свинецсодержащих опаловых стекол

Содержание PbO в образце, %	Блеск, %
5	$38,0 \pm 1,3$
10	$56,8 \pm 2,3$
15	$71,5 \pm 1,6$
20	$80,8 \pm 2,0$

4.7 Выводы по главе 4

1. Синтезированы образцы глушеных стекол с введением оксида свинца с шагом 5 мас. % от 0 до 20 %.

2. Определены физико-химические свойства синтезированных стекол:

- ТКЛР составил 108×10^{-7} 1/град;
- плотность варьируется в диапазоне 2,6–2,9 г/см³, введение оксида свинца увеличивает плотность стекла на 4,3%.

3. Определены классы гидролитической и кислотной стойкости синтезированных стекол:

- III–IV класс гидролитической стойкости;
- II–III класс кислотостойкости;
- I–II класс щелочестойкости

4. Исследование структуры синтезированных стекол показало, что в основных кристаллических фазах присутствует криолит, муллит, виллиомит и кварц, при увеличении содержания оксида свинца, изменяется размеры частиц фаз; у кварца уменьшается размер частиц (932 – 705) Å, у остальных фаз размер частиц увеличивается: муллит (15 – 453) Å, виллиомит (300 – 460) Å, криолит (175 – 458) Å;

5. Измерение белизны показало, что с увеличением оксида свинца белизна улучшается, коэффициент отражения возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация содержит новые научные решения по разработке состава стекол на основе щелочно-силикатной системы с добавлением глушащих элементов в различных концентрациях, а также с добавлением оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов в качестве красителей, позволившие добиться значительного увеличения диапазона колористических, физико-химических, физико-механических, и оптических свойств технического стекла, что имеет существенное значение для развития различных отраслей промышленности страны.

Предложен комплексный подход к исследованию синтезированного стекла, включающий разработку химического состава, технологию производства, исследование физико-химических, механических, технологических и колористических свойств стекол. В материаловедческой практике ранее такие исследования синтезированных стекол практически не проводились.

Исследован механизм глушения (кристаллизации) стекол, его переход из аморфного состояния в кристаллическое. Результаты исследований позволили значительно расширить область функциональных и эксплуатационных возможностей синтезированных стекол в различных отраслях, в частности, для производства фильтров диапроекторов и монохроматоров для корректировки выделяемого спектра при измерении чувствительности приемников и для производства облицовочных материалов и др.

Также исследованы стекла с добавлением в состав оксида фосфора как элемента, улучшающего оптические характеристики стекол, что позволяет использовать стекла в качестве светофильтров.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Разработана технология синтеза стекол и систематизированы механизмы глушения стекол на основе щелочно-силикатной системы с добавлением ионов фосфора и фтора.

2. Разработаны новые составы глушенных стекол с введением ионов фосфора и фтора от 0 до 5 мас. %, оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов от 0 до 5 мас. %, обладающие высокими физико-механическими, физико-химическими свойствами; с введением оксида свинца от 0 до 20 мас. %, что позволило получить стекла с высокими колористическими свойствам.

3. Исследованы стекла с добавлением в состав до 5 мас.% оксида фосфора как элемента, улучшающего оптические характеристики стекол, что позволяет использовать стекла в качестве фильтров монохроматоров для корректировки выделяемого спектра при измерении чувствительности приемников и диапроекторов.

4. Сконструирована экспериментальная шамотная газопламенная печь, отвечающая параметрам синтеза стекол заданных составов.

5. По результатам исследования физико-химических, физико-механических свойств глушенных стекол была установлена зависимость изменения физико-механических свойств стекол от химического состава. С увеличением содержания глушителя в составе стекла от 0 до 5 мас. % плотность молекулярной структуры повышается от 1,2 до 1,6 г/см³. Плотная микрокристаллическая структура глушенных стекол обеспечивает повышенную твердость, поэтому синтезированные стекла обладают сопротивлением к деформации поверхностного слоя. Фосфатные глушенные стекла по твердости сравнимы с высокоглиноземистой керамикой, твердость составляет HV~ 4– 6 ГПа. Синтезированные стекла имеют высокие показатели предела прочности при изгибе. Их значения лежат в диапазоне от 120 до 152 МПа. Высокая механическая прочность способствует выдерживать без разрушения внезапные термоудары. Составы всех исследованных стекол имеют I класс химической устойчивости.

6. По результатам исследования состава синтезированных глушенных стекол политермическим и дифференциально-термическим анализом было выявлено, что основной фазой в стекле является аморфная. Образование центров кристаллизации и рост кристаллов осуществляется за счет введения в состав стекла ионов фосфора и фтора. Процесс кристаллизации наблюдается при

температурах 620 и 720 °С. Методом рентгенофазового анализа были исследованы и выявлены конфигурации и составы кристаллов, образовавшихся в кристаллической фазе в синтезированном стекле.

7. Установлено, что введение в состав стекла оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов до 5 мас. % не оказывают влияние на физико-химические и физико-механические свойства, однако способствует расширению диапазона колористических свойств.

8. Установлено, что введение фосфатного иона в концентрации до 5 мас. % совместно с оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов дает возможность применения стекол в качестве выделяющего видимой области спектра светофильтр с длиной волны от 450 до 700 нм и отрезающего инфракрасного светофильтра с длиной волны от 750 нм.

9. Создана база данных по физико-химическим, колористическим и физико-механическим свойствам, что способствует прогнозированию заданного цвета в зависимости от химического состава стекла и эксплуатационных характеристик.

10. Установлено, что введение в состав глушенных стекол оксида свинца до 20 мас. % от общей массы влияет на физико-механические, физико-химические и колористические свойства следующим образом: показатель химической устойчивости снижается до II и III класса; плотность увеличивается в 2 раза по сравнению со стеклами в отсутствии оксида свинца и составляет 2,6 – 2,9 г/см³. Результаты рентгенофазового анализа выявили увеличение интенсивности глушения стекла, что будет способствовать более интенсивному рассеиванию света и увеличению светлоты и белизны. При этом блеск увеличился на 20 % и белизна на 40 %.

11. Определены температурные интервалы термической обработки синтезированных стекол в диапазоне 455 – 540 °С, в котором стекла полностью кристаллизуются. При температуре выше 540 °С имеет место начало деформации стекла.

12. Дальнейшее развитие темы диссертации предполагает проведение испытаний синтезированных стекол, подразумевающих проведение исследований в условиях агрессивных сред и воздействия различного рода излучения.

13. Результаты диссертационного исследования рекомендуются к применению при изготовлении облицовочных материалов, используемых при повышенных температурах и агрессивной среде; при изготовлении приборов спектральной чувствительности и при изготовлении декоративных изделий, художественного и бытового назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алейников, Ф. К. Стеклообразное состояние / Алейников Ф. К., Паулавичус Р. Г., Парфенов В. А. – М. : Наука, 1965. – С. 398
2. Анфилов, А. Н. Силикатные расплавы / А. Н. Анфилов, В. Н. Быков, А. А. Осипов. – М.: Наука. 2005 – 357 с.
3. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен – Л. : Химия, 1974.- 352 с.
4. Аткарская, А. Б. Влияние основности на осветление свинцово-силикатных стекол / А. Б. Аткарская, В. Н. Быков, М. А. Игуменцева // Стекло и керамика. - 2004. - № 10. - С. 19-21.
5. Бартенев, Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол. – М. : Стройиздат. – 1966. – 240 с.
6. Бах, Х. Виды брака в производстве стекла / Х. Бах [и др.]; под ред. Г. Иебсена-Марведеля и Р. Брюкнера; сокр. пер. с нем. Л.Г. Байбурт [и др.] под ред. Н. Н. Рохлина. – М. : Стройиздат, 1986. – 648 с.
7. Безбородов, М. А. Химия и технология древних и средневековых стекол / М. А. Безбородов. – Минск: Наука и техника, 1969. – 276 с.
8. Безбородов, М. А. Стеклоделие Древней Руси / М. А. Безбородов. – Минск: Изд-во АН СССР, 1956. – 306 с.
9. Беккер, Л. Х. Варка свинецсодержащих стекол в электрических печах с электродами на основе двуокиси олова / Л. Х. Беккер [и др.] // Стекло и керамика. – 1976. – № 2. – С. 11–12.
10. Боргман, В. А. Радиационное окрашивание хрусталя / В. А. Боргман, Н. Л. Каминская // Стекло и керамика. – 1984. – № 2. – С. 12.
11. Бутт, Ю. М. Общая технология силикатов / Ю. М. Бутт, Г. Н. Дудеров // Учебник для техникумов. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1976. — 600с.
12. Варгин, В. В. Производство цветного стекла / М. : Гизлегпром. – 1940. – 193 с.

13. Варгин, В. В. Цветные стёкла. Их изготовления и свойства / В. В. Варгин. – ОНТИ –Госхимтехиздат, Ленинградское отделение, 1934. – 14-106 с.
14. Гайдуков, П. Г. Стекло Восточной Европы с древности до начала XX века /П. Г. Гайдуков – СПб.: Нестор-История, 2015. – 400 с.
15. Галимов, Э. Р. Стекла: сырьевые материалы, основы технологии, свойства и методы их определения : учеб. пособие / Э.Р. Галимов [и др.]. – Казань : Изд-во КазГТУ, 2002. – 80 с.
16. Гельгоф, Д. Исследование зависимости свойств стекол от их состава / Д. Гельгоф, Г. Кальзинг — Л. : Наука, 1958 — 359с.
17. Гладушко, О. А. Анализ цвета стекольной промышленности / О. А. Гладушко, А. Г. Чесноков // Стекло и керамика. - 2007 - №11 – С. 3-14.
18. Голубков, В. В. Проблема неоднородного строения стекол / В. В. Голубков // Физика и Химия стекла. – 1998.– Т. 24, №3.– С. 289
19. Григорович, В. К. Твердость и микротвердость металлов. – М. Наука, 1976 –230 м.
20. Гулоян, Ю. А. Коллоидное окрашивание стекол: неосознанные нанотехнологии / Ю. А. Гулоян // Стекло и керамика. - 2011 - №6 – С. 3-14.
21. Даувальтер, А. Н. Хрустальные, цветные и опаловые стекла / А. Н. Даувальтер. – М.: Стройиздат, 1957. – 232 с.
22. Дворникова, О. К. Стеклообразование / О .К. Дворникова, О. В. Кириленко, Н. В. Туголукова. – М. : Наука, 1990. – 277 с.
23. Дзюзер, В. Я. Проектирование энергоэффективных стекловаренных печей / В. Я. Дзюзер, В. С. Швыдкий. — Москва : Теплотехник, 2009. — 339 с.
24. Дроздов, А. А. История опаловых и молочных стекол с древнейших времен до промышленной революции / А. А. Дроздов – Текс : непосредственный // Декоративное искусство и предметно-пространственная среда. Вестник МГХПА. – 2019 : Московская государственная художественно-промышленная академия имени С. Г. Строганова. – МГХПА. – № 1. Часть 1 – 328 с.

25. Дроздов, А. А. Русское молочное и опаловое стекло XVIII века / А. А. Дроздов // Декоративное искусство и предметно – пространственная среда. Вестник РГХПУ им. С. Г. Строганова, 2019. - 228-238 с.

26. **Егорова, М. Е. (Рыбакова М. Е.)** Архитектурные стекломатериалы / Елюкова Н. В., Егорова М. Е. (Рыбакова М. Е.) // Инновационно – технологическое сотрудничество в области химии для развития северо-западного региона России : Сборник тезисов региональной конференции. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт – Петербург, 2015. – С. 26.

27. **Егорова, М. Е. (Рыбакова М. Е.)** Гутные опаловые стекла. Основные этапы получения / Егорова М. Е. (Рыбакова М. Е.), Елюкова Н. В. // Неорганическая химия – фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композитных материалов : Материалы конференции, Санкт – Петербург, 2016. – Федеральное агентство научных организаций России, Отделение химии и наук о материалах РАН, Российский фонд фундаментальных исследований, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Научный совет РАН по керамическим и стеклообразным материалам, Российское керамическое общество, Национальная комиссия по стеклу Объединенный Совет по химическим наукам СПб НЦ РАН, 04-05 марта 2016 . – С. 54-55.

28. **Егорова, М. Е. (Рыбакова М. Е.)** Экстраполяция экспериментальных данных цветности для прогнозирования концентрации красителей в опаловых / Егорова М. Е. (Рыбакова М. Е.), Елюкова Н. В. // Инновационно – технологическое сотрудничество в области химии для развития северо-западного региона России : Сборник тезисов региональной конференции. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт – Петербург, 05 – 07 октября 2016. – С. 40.

29. **Егорова, М. Е. (Рыбакова М. Е.)** Оптимизация свойств опаловых стекол / Егорова М. Е. (Рыбакова М. Е.), Елюкова Н. В. // Традиции и инновации : Материалы научной конференции, посвященной 187-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Санкт – Петербург, 03 – 04 декабря 2015. – Санкт – Петербург : Санкт – Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), 2015. – С. 16.

30. **Егорова, М. Е. (Рыбакова М. Е.)** Отработка и апробация технологии накладных опаловых стекол / Егорова М. Е. (Рыбакова М. Е.), Елюкова Н. В. // Неделя науки – 2016 : Сборник тезисов научно – технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием), Санкт – Петербург, 30 марта – 1 апреля 2016 года. – Санкт -Петербург, Санкт – Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), 2016. – С. 116.

31. **Егорова, М. Е. (Рыбакова М. Е.)** Декоративные стеклокристаллические материалы / Егорова М. Е. (Рыбакова М. Е.), Елюкова Н. В. // СТЕКЛО: НАУКА И ПРАКТИКА - GLASSP2017 : Сборник тезисов международной конференции, Санкт-Петербург, 06–08 июня 2017 года. – Санкт – Петербург: ФАНО России, Отделение химии и наук о материалах РАН, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Национальная комиссия по стеклу РФ, International Commission on Glass, Российский фонд фундаментальных исследований, Российское керамическое общество, Объединенный научный совет по химическим наукам СПб НЦ РАН, 2017. – С. 186.

32. **Зубехин, А. П.** Физико-химические методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Учебное пособие / А. П. Зубехин, В. И. Страхов, В. Г. Чеховский – СПб. : Синтез. Санкт-Петербург 1995 – С. 87-175

33. **Иебсена – Мерведея, Г.** Виды брака в производстве стекла / под ред. Г. Иебсена –Мерведея, Р. Брюкнера. – М.: Стройиздат, 1986. – 647 с

34. **Китайгородский, И. И** Крашение и глушение стекла / И. И. Китайгородский, В. В. Варгин, Б. А. Каминская — М. : ОНТИ, 1953 — 252с.

35. Китайгородский, В. Т. Изготовление стекла / В. Т. Китайгородский. – М. : Наука, 1995. – 495 с.
36. Князев, А. В. Основы рентгенофазового анализа: учебно-методическое пособие / А. В. Князев, Е. В. Сулейманов. - Н. Новгород. 2005.–23 с.
37. Колошин, Э. Б. Исследование и разработка глушённых стёкол для практического смальтоварения : диссертация на соискание учёной степени к.т.н. / Э. Б. Колошин. – Л. : СПбГТИ(ТУ), 1983.– 49с.
38. Кокорина, В. Ф. Стеклообразное состояние / В. Ф. Кокорина. – Л. : Наука, 1971
39. Коцик, И. Окрашивание стекла / И. Коцик, И. Небреженский, И. Фандерлик. – М.: Стройиздат, 1983. – 210 с.
40. Корякова, З. Легкоплавкие стекла с определенным комплексом физико - механических свойств / З. Корякова, В. Битт. // Компоненты и технологии. – 2004. №5. С. 45-48.
41. Колошин, Э. Б. Исследование и разработка глушённых стёкол для практического смальтоварения [Текст] Автореферат, 17с
42. Коцик, И. Окрашивание стекла / И. Коцик, И. Небреженский, И. Фандерлик – М.: Стройиздат, 1983 г.
43. Кривошеев, М. И. Цветовые измерения / М. И. Кривошеев, А. К. Кустарев. – М. : Энергоатомиздат, 1990. — 240 с.
44. Крупский, А. К. Стеклоанное производство / А. К. Крупский // Россия в конце XIX века / Под общей ред. В. И. Ковалевского. — СПб., 1900. — С. 404–417.
45. Кутолин, С. А. Физическая химия цветного стекла / С. А. Кутолин, А. И. Нейч — М.: Стройиздат, 1988. — 296с.
46. Кудряков, О. В. Строеение неметаллических материалов: керамика, стекла, ситаллы : учеб. пособие / О. В. Кудряков. – Ростов н/Д. : Изд-во ИЦ ДГТУ, 2002. – 51 с.

47. Лысенко, Л. Н. Химическая устойчивость стекол[Текст]:Методические указания к лабораторным работам /Л. Н. Лысенко, Н. О. Тагильцева, СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2005. – 28 с.

48. Лысенко, Л. Н. Химическая устойчивость стекол: Методические указания / Л. Н. Лысенко, М. Л. Петровская. – СПбГТИ(ТУ). – СПб., 1998. – 15 с.

49. Лютов, В. П. Цветоведение и основы колориметрии: учебник и практикум для академического бакалавриата / В. П. Лютов, П. А. Четверкин, Г. Ю Головастиков. – 3-е изд., перераб. и доп. - М. : Издательство Юрайт, 2018. – 222 с.

50. Мазурин, О. В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов / О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайкова. – Л. : Наука, 1975. – 632 с.

51. Маневич, В. Е. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение / В. Е. Маневич, К. Ю. Субботин, В. В. Ефременков. — Москва : РИФ «Стройматериалы», 2008. — 223 с.

52. Матвеев, М. А. Расчеты по химии и технологии стекла. Справочное пособие / М. А. Матвеев, Г. М. Матвеев, Б. Н. Френкель. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972 – 240 с.

53. Медведева, Т. П. Товароведение изделий из стекла: учебное пособие / Т. П. Медведева, Е. Г. Кащенко, Т. Ф. Мельникова, В. Н. Марченко. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2011 – 197 с.

54. Мельников, И. В. Варка. Способы обработки. Материалы и инструменты. Декоративное покрытие. Гравёрные работы / И. В. Мельников. – М, 2013, 22.

55. Мулеванов, С. В. Влияние добавок оксида фосфора на спектрально-оптические характеристики силикатных стекол / С. В. Мулеванов, Н. И. Минько, С. А. Кеменов, А. Б. Аткарская // Стекло и Керамика. – 2009. – №5 – С. 21-23

56. Мулеванов, С. В. Исследование структуры многокомпонентных фосфорсодержащих силикатных стекол методами колебательной спектроскопии /

С. В. Мулеванов, Н. И. Минько, С. А. Кеменов, А. А. Осипов, В. Н. Быков // Стекло и Керамика. – 2009. - №4 – С. 3-5

57. Мулеванов, С. В. Влияние оксидов фосфора на диламетрические свойства тарных силикатных стекол / С. В. Мулеванов, Н. И. Минько, С. А. Кеменов // Стекло и Керамика. - 2007. – №11 - С. 17-20

58. Немилов, С. В. Оптическое материаловедение: Оптические стекла : учебное пособие. / С. В. Немилов. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2011 г. - 175 стр.

59. Павлушкин, Н. М Основы технологии ситаллов : учебное пособие для вузов / Н.М. Павлушкин. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Стройиздат, 1979. - 360 с : ил. - Библиогр.: с. 339. - Б. ц. - Текст : непосредственный.

60. Павлушкин, Н. М. Основы технологии ситаллов / Н. М. Павлушкин. – М.: Издательство литературы по строительству, 1970. – 360 с.

61. Панкова, Н. А. Стекольная шихта и практика ее приготовления / Н. А. Панкова, Н. Ю. Михайленко. — Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1997. — 80 с.

62. Панкова, Н. А. Теория и практика промышленного стекловарения: учеб. пособие / Н. А. Панкова, М. Ю. Михайленко. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2000. – 102 с.

63. Пашенко, А. А. Общая технология силикатов / А.А. Пашенко — Киев: Вища школа. 1983.— 408 с.

64. Репа, А. Г. О кинетике стеклообразования / А. Г. Репа // Стекло и керамика. - 1953. - № 1. - С. 23 – 27

65. Роусон, Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г. Роусон. – Издательство «Мир», 1970 – 163-164 с.

66. **Рыбакова, М. Е.** Исследование влияния концентрации иона фосфорного ангидрида на коэффициент линейного расширения и плотность опалового стекла / М. Е. Рыбакова, Л. Т. Жукова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2022. – № 4(68). – С. 98-103.

67. **Рыбакова, М. Е.** Исследование образцов накладного опалового стекла / М. Е. Рыбакова, Л. Т. Жукова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2023. – № 1(69). – С. 128-133.

68. **Рыбакова, М. Е.** Исследование свойств экспериментальных синтезированных опаловых стёкол в зависимости от концентрации красителей / М. Е. Рыбакова, Л. Т. Жукова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2024. – № 1(73). – С. 148-154.

69. **Рыбакова, М. Е.** Исследование влияния химического состава опалового стекла на его физические свойства. / Л. Т. Жукова, М. Е. Рыбакова // Технология художественной обработки материалов : Материалы XXV всероссийской научно-практической конференции, Санкт-Петербург, 24–29 октября 2022 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2022. – С. 165-174.

70. **Рыбакова, М. Е.** Исследование свойств накладного опалового стекла / Л. Т. Жукова, М. Е. Рыбакова // Перспективы развития современного дизайна в контексте художественно – эстетических проблем : Материалы международной научно-практической конференции, посвященной памяти Гамова Евгения Степановича и 25-летию со дня основания кафедры дизайна и художественной обработки материалов. Липецк, 28 – 30 ноября, 2022 года. – Липецк: Липецкий государственный технический университет, 2023. – С. 433-441.

71. **Рыбакова, М. Е.** Исследование влияния добавки оксида свинца в химический состав опалового стекла / Л. Т. Жукова, М. Е. Рыбакова // Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов : материалы XV международной научно-практической конференции вузов России, Санкт-Петербург, 17–22 апреля 2023 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2023. – С. 132-142.

72. **Рыбакова, М. Е.** Определение структуры глушеных стекол методом рентгенофазового и дифференциально – термического анализа / Л. Т. Жукова, М. Е. Рыбакова // Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и

технологии художественной обработки материалов : Материалы XVI международной научно-практической конференции вузов России, Санкт-Петербург, 15–20 апреля 2024 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2022. – С. 424-432.

73. **Рыбакова, М. Е.** Исследование структуры глушеных стекол / М. Е. Рыбакова, Л. Т. Жукова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2024. –№ 2(74). – С. 180-183.

74. **Рыбакова, М. Е.** Исследование влияния химического состава на свойства фосфатных стекол / М. Е. Рыбакова, Л. Т. Жукова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2024. –№ 4(74). – С. 150-154.

75. Саркисов, П. Д. Технология стекла: Справочные материалы / ред.: П. Д. Саркисов, В. Е. Маневич, В. Ф. Солинов, К. Ю. Субботин .– Москва : ИПК «Чувашия», 2012. — 647 с.

76. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2024621549. Исследования свойств глушеных стекол / **М. Е. Рыбакова**, Л. Т. Жукова, заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО СПбГУПТД. — Заявка № 2024621162, дата поступления 27.03.2024 ; дата гос. регистрации в Реестре баз данных 09.04.2024.

77. Сергеев, Ю. П. Выполнение художественных изделий из стекла: учебник для художественно-промышленных вузов и училищ / Ю. П. Сергеев.– Москва : Высшая школа, 1984. — 240 с

78. Солнцев, С. С. Разрушение стекла / С. С. Солнцев, Е. М. Морозов.– М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 152 с.

79. Суздаль, Н. В. Стеклокристаллические материалы на основе дисиликата лития и метабората цинка : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.11. - Санкт-Петербург, 2004. - 133 с.

80. Сулименко, Л. М. Общая технология силикатов / Л. М. Сулименко - М.: ИНФРА - М, 2004. - 336 с.

81. Сысоев, Э. П. Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: Практикум / Владимирский государственный университет; Владимир, 1991 – 68 с.

82. Тагильцева, Н. О. Методические указания к лабораторной работе. Отжиг стекла. Контроль качества отжига. / Н. О. Тагильцева. - СПб : СПбГТИ(ТУ), 2003

83. Терещенко, И. М. Технология производства стеклянной тары: учеб. пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / И. М. Терещенко, А. П. Кравчук. – Минск: БГТУ, 2014. – 358 с.

84. Терещенко, С. А. Зависимость качества силоса от элементов технологии возделывания кукурузы / С. А. Терещенко, Л. Д. Мудрова //Известия КГТУ. – 2019 – № 52. – С. 133-142.

85. Христофоров, А. И., Расчеты физико-химических свойств стекол; учебное пособие / А. И Христофоров, И. А. Христофорова / Владимирский государственный университет. Владимир, 2004 – 80 с.

86. Царева, Е. В. Ювелирные эмали для благородных металлов : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.11 / Царева Елена Владимировна. - Москва, 2012. - 153 с.

87. Цейтлин, М. А. Очерки по истории развития стекольной промышленности в России / М. А. Цейтлин. — Москва, 1939. — 204 с.

88. Чакветадзе, Д. К. Физико - химические свойства легкоплавких фосфатных стекол в зависимости от содержания оксида олова / Д. К. Чакветадзе, Э. М. Зинина, Ю. А. Спиридонов, В. Н. Сигаев // Стекло и керамика.– 2019. №1. С.3-7.

89. Чубарова, М. В. Цвет в дизайне и колористическое образование: материалы Всесоюзн. Семинара / М.В. Чубарова, В.Б. Солянин. – М. : ВНИИТЭ, 1990. – 96 с

90. Шaeффер, Н. А. Технология стекла / Н. А. Шaeффер, К. Х. Хойзнер. – Кишинев: «СТI-Print», 1998. – 280 с.

91. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла / Дж. Шелби. М.: Мир. Москва, 2006. 270 с.
92. Энтелис, Ф. Формование и горячее декорирование стекла: Учебное пособие / Ленинградский инженерно – строительный институт. – Ленинград, 1982.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Свидетельство о государственной регистрации базы данных

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2024621549

Исследования свойств глушенных стекол

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» (RU)*

Авторы: *Рыбакова Мария Евгеньевна (RU), Жукова Любовь Тимофеевна (RU)*

Заявка № 2024621162

Дата поступления 27 марта 2024 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 09 апреля 2024 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт о внедрении в производство

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
АО «ЦНИИ «Электрон»
А.Н. Вязников
«15» 2024 г.
г. Санкт-Петербург

А К Т

использования результатов диссертационной работы
Рыбаковой Марии Евгеньевны

«Совершенствование технологии синтеза глушеных стекол и ее
влияние на свойства готовых изделий»

Комиссия в составе:

Председатель:

Стулин В.Н. – главный метролог АО «ЦНИИ «Электрон»;

Члены комиссии:

Буренкова Н.А. – заместитель начальника опытного производства АО «ЦНИИ
«Электрон»;

Сидорук О.И. – начальник сектора физической оптики АО «ЦНИИ «Электрон»;

Фатхуллина Д.Г. – инженер 1 категории сектора физической оптики АО «ЦНИИ
«Электрон».

Составили настоящий Акт о том, что результаты диссертационной работы Рыбаковой Марии Евгеньевны «Совершенствование технологии синтеза глушеных стекол и ее влияние на свойства готовых изделий», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использовались в качестве фильтров диапроекторов и монохроматоров для корректировки выделяемого спектра при измерении спектральной чувствительности приемников, разрабатываемых в АО «ЦНИИ «Электрон».

Данный подход к изготовлению изделий актуален и технологически оправдан.

Председатель комиссии
Члены комиссии

Стулин В.Н.

Буренкова Н.А.

Сидорук О.И.

Фатхуллина Д.Г.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт о внедрении в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор, проректор по учебной
работе СПбГУПТД
А. Е. Рудин

« 28 »

2024 г.

А К Т

Использования в учебном процессе
результатов диссертационной работы
Рыбаковой Марии Евгеньевны

«СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА
ГЛУШЕННЫХ СТЕКОЛ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ГОТОВЫХ
ИЗДЕЛИЙ»

Результаты исследований, представленные в диссертации Рыбаковой Марии Евгеньевны по совершенствованию технологии синтеза глушенных стекол и ее влияние на свойства готовых изделий, позволили разработать технологию синтеза стекол и систематизировать механизмы глушения стекол на основе щелочесиликатной системы с добавлением ионов фосфора и фтора; установлено, что введение в состав стекла оксидов щелочных и щелоче – земель металлов способствуют расширению диапазона колористических свойств синтезированных стекол; создана база данных по физико – механическим, физико – химическим и колористическим свойствам глушенных стекол, что способствует прогнозированию заданного цвета в зависимости от химического состава стекла и эксплуатационных характеристик синтезированных стекол.

Результаты исследований используются в дисциплинах ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»: «Проектирование технологических процессов изготовления изделий ДПИ» и «Научные основы художественной обработки материалов», направление 54.04.02; «Художественное материаловедение» и «Технология обработки материалов», направление 29.03.04, а так же при проведении научно-исследовательских работ и подготовке выпускных квалификационных работ.

Директор Института прикладного
искусства, заведующий кафедрой
технологии художественной обработки
материалов и ювелирных изделий
ФГБОУ ВО «СПбГУПТД»,
д.т.н., профессор



Л. Т. Жукова