

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ СТЕКОЛ

Павлушкина Т.К., Морозова И.В.

ОАО «Институт стекла», РФ, Москва

Сульфид цинка издавна применялся для получения молочного и голубовато-желтого полупрозрачного опалового стекла. Декоративные свойства данного глушителя были раскрыты сравнительно недавно советскими технологами в содружестве с художниками [1].

Цинксульфидное стекло впервые было практически освоено на стекольном заводе «Красный Май» (Тверская обл.) в 1959 г. Е.А.Ивановой и А.А.Кирьёненем в виде сернисто-сурьмяного рубинового состава, из которого выдували художественные изделия.

Первое авторское свидетельство на мраморовидные сульфидные стекла №111658 было получено по заявке от 08 июля 1957 г. на имя Е.А.Ивановой и А.А.Кирьёнена [2].

Авторами в содружестве с художниками создан целый ряд высокохудожественных стеклоизделий, отличающихся как по форме, цвету, так и по характеру обработки.

Отличительной особенностью стекла является присущий только этим составам декоративный эффект глушения, степень которого регулируется температурой и временем термообработки. Различные оттенки стекол от опалового до молочного, светло-желтого, золотистого тонов до темно-коричневого с цветными разводами и полосами получаются за счет использования ребристых и рифленых форм.

Сульфидно-цинковое стекло предназначается для изготовления изделий бытового, художественного и декоративно-прикладного назначения, как крупных, монументальных, так и мелких: ваз, салатников, подсвечников, конфетниц, наборов для напитков и т.д.

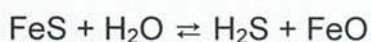
Стеклоизделия вырабатывались ручным способом или механизированным на машинах центробежного формования.

В настоящее время стеклозаводы: «Красный Май», Ленинградский завод художественного стекла, Тверской стекольный завод не выпускают изделия из сульфидного стекла.

Целью данного исследования явилась разработка новых составов цинксульфидных стекол, пригодных для изготовления плоских листов методом проката, что позволит расширить ассортимент архитектурно-строительных изделий.

Декоративный эффект цинксульфидного стекла обусловлен главным образом, появлением сульфидов цинка и железа. Оранжевая окраска вызывается разложением соединений серы с образованием сульфидов, которые даже при незначительном содержании железа переходят в щелочные сульфометаферраты натрия или калия NaFeS_2 и KFeS_2 , последние и являются хромофорными группами стекла. Сульфометаферраты натрия и калия являются самыми легкоплавкими соединениями в составе стекла. С увеличением количества щелочей они окрашивают стекло в интенсивно красный цвет, а при малом содержании щелочей, как правило, имеют слабую желтую окраску вследствие малой стабильности сульфометаферратов в этих условиях. Образование сульфометаферратов зависит от соотношения соединений серы и железа, а также от количества и типа вводимого восстановителя. Наилучшие результаты

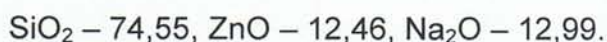
получаются при введении в состав 0,5% серы и 0,67% окиси железа. При использовании в качестве восстановителя графита, древесного угля или кокса получается ярко-желтый цвет. При интенсивном восстановлении сульфометаферраты переходят в бесцветные моносulfиды или сульфид железа черного цвета. Боросиликатное стекло, особенно малощелочное, закрасить серой и железом в ярко-оранжевый цвет практически невозможно. Окрашивание сульфидом железа может быть осуществлено путем введения сульфата железа и металлического алюминия (1,26% сульфата железа и 0,36% металлического алюминия). Тот же результат можно получить, вводя от 0,27 до 0,4% сульфида железа. Сырьевые материалы должны содержать минимальное количество влаги, так как вода разлагает сульфометаферраты с образованием сернистого водорода, а также возможно протекание следующей реакции:



Влияние окислов на интенсивность окраски уменьшается в ряду:



Впервые у нас в стране систематическое исследование цинксульфидного стекла проведено Е.А.Ивановой [3]. Ею было исследовано влияние содержания серы от 2 до 5 масс.% на кристаллизационные свойства стекла следующего состава в масс. %:



Количество серы, вводимое в стекло составило 0,4-1,33%. Свыше 1,33% серы ввести не удалось. В результате установлено 4 группы стекол. I группа с содержанием сульфидной серы 1,1-1,33%, в которой при охлаждении стекол наблюдается заглуженность по всей толще пробы, хотя степень заглуженности

неодинакова. Можно сказать, что в данном случае скорость образования центров кристаллизации примерно совпадает со скоростью роста кристаллов.

Группа II содержит 0,95-1,1% серы. Глушение образцов этой группы происходит в поверхностном слое и только при концентрации 1,1 – по всему объему. При уменьшении количества серы в стекле толщина глушеного слоя меняется от 2,4 до 0,01 мм, т.е. в 240 раз. Таким образом, толщина заглушенного слоя в сильной степени зависит от концентрации серы в стекле.

Группа III содержит 0,75-0,95% серы. Глушение происходит в процессе самопроизвольного охлаждения (за исключением стекла с 0,95% серы). В этом стекле образуется тонкий глушенный поверхностный слой. При охлаждении набора до 600-700°C и последующем обогреве при температуре 1250°C в течение 15 секунд образуются глушенные слои в зависимости от содержания серы (см. табл. 1).

Таблица 1

Содержание серы в стекле, масс. %	Толщина глушеного слоя, мм
0,75	0,04
0,81	0,05
0,86	0,07
0,90	0,4
0,95	0,7

Группа IV содержит менее 0,75% серы. В стеклах этой группы глушение не возникает даже при повторном обогреве. Таким образом, чтобы произошло пересыщение стекла сернистым цинком, в стекло должно вводиться не менее 0,75% серы и не рекомендуется вводить более 1,33%.

Основой для получения термочувствительных стекол являются основные составы, пригодные для изготовления селенового рубина. Некоторые составы цинксульфидных стекол приведены в табл. 2

Таблица 2

№ пп	Составы, масс. %										Источник
	SiO ₂	ZnO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SrO	ZnS	CaO	S элем.	B ₂ O ₃	SO ₃	
1.	76,0	6,5	13,5	3,0	-	1,0	-	-	-	-	А.с. СССР №16655
2.	66,3	8,7	19,0	3,0	-	3,0	-	-	-	-	- « - »
3.	45,9-72,7	7-10	15-17	0,3-1	0,5-15	1-5	0,1-1	1-5	2-5	0,5-1	А.с. СССР №534428
4.	69,85	6,05	16,65	-	1-5	-	4,55-0,55	1,29	-	-	Состав з-да «Красный Май»

Ряд авторов разработал составы стекол с улучшенными кристаллизационными свойствами, вводя в состав SrO в эквивалентной замене CaO. При введении оксида стронция до 4% масс. количество сульфидной серы изменялось от 0,6 до 0,75%, а ZnS от 1,6 до 2,27% [4]. При содержании SrO – 5% и CaO – 1-2% глушение достигается при 680-700°C. Полная замена CaO на SrO повышает температуру глушения до 800°C, при этом образуется β - ZnS (сфалерит), который с повышением температуры переходит в α - ZnS (вюрцит). Постепенный переход низкотемпературной модификации сфалерита в высокотемпературную характеризуется увеличением показателя преломления частиц, что приводит к изменению степени глушения стекла.

Ранее нами разработаны составы цветных глушенных термочувствительных стекол [4], пригодные для выработки светотехнических изделий различной цветовой гаммы: желтой, оранжевой и коричневой, включая все переходные цвета. Отличительной особенностью новых стекол является разность в его цветовых тонах в проходящем и отраженном свете. Так стекла, имеющие светло-

бежевый цвет в отраженном свете, в проходящем – являются малиновыми. во время выработки благодаря термочувствительности стекла, можно регулировать степень глушения, толщину внутреннего светлого слоя и цвет стекла.

Предлагаемые составы позволили выработать светотехнические изделия, характеризующиеся широкой цветовой гаммой.

Однако, при попытке выработки указанной стекломассы методом проката не получалось широкой цветовой палитры из-за более быстрого охлаждения стекломассы, другими словами, не успевали пройти процессы «наводки» - формирования кристалликов сульфида цинка.

Целью нашего исследования явилась разработка новых составов стекол, характеризующихся повышенным эффектом термочувствительности в интервале выработки.

В общем случае для получения термочувствительного стекла используют составы, пригодные для изготовления селенового рубина.

В табл. 3 приведены составы стекол, спроектированные нами в свете решения поставленной задачи.

Таблица 3

Оксид	Составы масс. %					
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	58,0	68,0	65,2	65,0	64,5	68,7
Al ₂ O ₃	5,0	4,0	4,0	5,0	3,0	0,1
B ₂ O ₃	5,0	4,0	2,0	5,0	5,0	4,5
P ₂ O ₅	5,0	4,0	2,0	0,2	1,0	1,5
Na ₂ O	15,0	10,0	16,0	18,0	17,5	15,4
CaO	2,0	1,5	1,0	0,1	0,5	1,5
SrO	3,0	2,0	3,0	0,5	2,0	3,0
ZnO	6,0	6,1	6,0	5,0	5,0	4,0
Сэлем.	1,0	1,0	0,8	1,2	1,5	1,3

Проведен расчет шихтовых смесей для каждого состава с учетом степени летучести сырьевых компонентов и содержания основного вещества, входящего в стекломассу.

В подготовку шихты входят следующие операции: расчет состава шихты, сушка и измельчение отдельных компонентов (при необходимости), взвешивание каждого сырьевого материала; смешивание и контроль качества шихты.

Перемешивание сырьевых материалов имеет целью равномерно распределить в объеме отдельные компоненты смеси и добиться обволакивания легкоплавкими материалами каждого тугоплавкого зерна.

Синтез стекол проводили в лабораторной электропечи с силитовыми нагревателями в 300 г, 500 г, 1 л корундизовых или кварцевых тиглях. В составы стекол входит оксид кремния, поэтому, в основном, стекла варили в кварцевых тиглях, так как некоторые составы являются агрессивными и разъедают материал тигля во время варки. В случае варки в корундизовых тиглях в составы стекол может переходить до 4% вес. Al_2O_3 , что существенно сказывается на их свойствах и структуре.

Тигли с шихтой помещались в холодную печь и варку проводили по режиму, обеспечивающему наименьшее улетучивание компонентов.

В первый этап варки осуществляли подъем до температуры $550^{\circ}C$ с последующей часовой выдержкой. Затем поднимали температуру со скоростью $2,5-4^{\circ}$ в минуту до температуры варки, составляющей $1420-1500^{\circ}C$, в зависимости от состава, выдерживали 0,5-1 час и выработывали на подогретую металлическую плиту. Стекла отжигали в муфельной электропечи при температуре $500-580^{\circ}C$ в зависимости от состава.

Следует отметить, что при варке некоторых составов стекол происходило вспенивание стекломассы, причем пена держалась на поверхности расплава вплоть до осветления.

Во время варок в печи поддерживали слабовосстановительную атмосферу.

Параметры варок приведены в таблице 4.

Таблица 4

№№ пп	Параметры	Величина	Размерность
1.	Температура засыпки, варки	1450	°С
2.	Количество сыпок	3	шт.
3.	Вес шихты одной сыпки	0,3	кг
4.	Интервал между сыпками	1-1,5	час.
5.	Температура осветления	1470	°С
6.	Время выдержки при температуре осветления	1-1,5	час

По мере варки отбирали пробы стекломассы для изучения степени провара и однородности расплава.

Стекломассу отливали на подогретую металлическую плиту в виде пластин в металлические формы размером 100 x 100 x 4 мм или 120 x 120 x 4 мм.

Отливки помещали на асбестовые поддоны и отжигали в муфельной электропечи при температуре 550-580°С и времени выдержки от 1 до 2 часов.

Разработанные составы стекол отличаются от ранее известных улучшенными технологическими свойствами. В частности, введение оксида фосфора приводит к снижению скорости твердения, обеспечивающей получение индекса интервала выработки (W) в пределах 170-175°С, что позволяет вырабатывать стеклоизделия различной конфигурации выдувным и прессовывдувным способами.

У известных сульфидных стекол величина W колеблется в пределах 125-132°C, в связи с чем очевидно преимущество предлагаемых нами составов.

Полученные глушеные стекла характеризуются широкой цветовой гаммой: желтой, оранжевой и коричневой, включая все переходные тона. Отличительной особенностью новых стекол является разница в цветовых тонах в проходящем и отраженном свете. Так, стекла, имеющие бежевый цвет в отраженном свете, в проходящем становятся малиновыми и красными. Благодаря термочувствительности стекла легко регулируется степень глушения, толщина внутреннего светлого слоя и цвет стеклоизделий. Стекла пригодны для изготовления декоративных изделий различной конфигурации взамен накладных, проката плоских листов с неповторяющимся рисунком.

Введение в состав стекла пентоксида фосфора приводит к образованию небольшого количества кристаллов ортофосфатов, служащих катализаторами выделения в массе стекла кристалликов сульфида цинка в форме α - ZnS. Образующиеся ортофосфаты способствуют полному выделению глушащей фазы, тем самым, повышая эффект термочувствительности в интервале выработки стеклоизделий. Благодаря эффекту термочувствительности из стекол этой серии можно изготавливать изделия с различной степенью глушения по высоте изделия, либо с рисунком, образующемся сочетанием заглушенных участков и участков, окрашенных в желто-коричневые цвета. Последнее достигается применением смеси оксидов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Указанные стекла характеризуются высокой склонностью к глушению, вследствие чего имеют низкое светопропускание и вполне могут быть реализованы в качестве декоративных стекол архитектурно-строительного назначения.

Стекла указанной группы обладают хорошими технологическими параметрами, полностью провариваются при 1450°C. Выработка стеклоизделий производится в интервале температур 1240-1280°C. Большое значение при варке этих стекол имеет количество и тип вводимого восстановителя. Наиболее интенсивной окраски достигают, используя в качестве восстановителя графит или древесный уголь. Стекла характеризуются повышенным термочувствительным эффектом и могут «наводиться» до белого цвета или цвета слоновой кости при температурах 1000-1100°C. Величина теплового коэффициента линейного расширения стекол равна $(88-93) \cdot 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, температура стеклования (540-552)°C.

Из стекол этой серии можно изготавливать как декоративно-художественные изделия, так и рассеиватели для различных типов светильников.

Свойства стекла позволяют варить его не только в горшковых печах и секционных печах периодического действия, в которых обычно варят сульфидные стекла, но и в проточных печах непрерывного действия. При этом увеличивается производительность с 150-200 кг в сутки для секционной печи до 1000-1500 кг в сутки для проточной печи.

Разработанные составы вполне пригодны для выработки методом проката с сохранением декоративного эффекта и получением неповторяющегося рисунка.

Таким образом:

Спроектирована сетка многокомпонентных составов стекол с введением активатора кристаллизации в виде пентоксида фосфора.

Разработаны технологические параметры варки, выработки и отжига стеклоизделий.

Синтезированные составы отличаются повышенной термочувствительностью, в отличие от известных стекол, что позволяет получать изделия

архитектурно-строительного назначения с широкой цветовой гаммой и различной степенью глушения.

1. Рачук Е.Г. Советское сульфидноцинковое стекло. – М., Легкая индустрия, 1975, с. 157.
2. Иванова Е.А., Кирьёнен А.А. – Стекло, авт. свид. СССР № 111658, Бюл. изобр., 1958, № 3.
3. Иванова Е.А. Получение мраморовидных и типа накладных изделий на основе стекол, содержащих сульфид цинка. – Научно-техн. информ. бюлл. ВНИИ стекловолокна № 4, 1956.
4. Артамонова Г.И., Павлушкина Т.К., Морозова И.В. и др. Стекло, Авт. свид. СССР № 1330094, Бюлл. изобр. 1987, № 10.