

666
K56



ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ ЛЕНСОВЕТА

Инв. № I ДСП

Для служебного пользования

Экз. № 40

На правах рукописи

Ковчур Сергей Григорьевич

УДК 666.1:666.1.031.14:669.85/86

СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ОКРАШЕННЫХ
ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

ЛТИ им. ЛЕНСОВЕТА
Вх. № 845 от 23.05.89

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Ленинград - 1989

ЛТИ 3342 220189

Работа выполнена в проблемной лаборатории стекла и силикатов Белорусского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института и Витебском технологическом институте легкой промышленности

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
ХОДАКОВСКАЯ Римма Яковлевна

доктор технических наук, профессор
СЕДМАЛИС Улдис Янович

доктор химических наук, профессор
Лауреат Государственной премии СССР
КАРАПЕТЯН Гарегин Оганесович

Ведущее предприятие - стекольный завод "Неман", БССР

Защита состоится "19" декабря 1989 года

в _____ часов на заседании специализированного совета Д063.25.06 при Ленинградском технологическом институте имени Ленсовета по адресу: 198013, Ленинград, Московский пр., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ленинградского технологического института имени Ленсовета.

Просим Вас принять участие в защите или направить Ваш отзыв, заверенный печатью, по адресу: 198013, Ленинград, Московский пр., 26, ЛТИ имени Ленсовета, Ученый совет.

Ав

Уч

сп

Д

ка

до



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

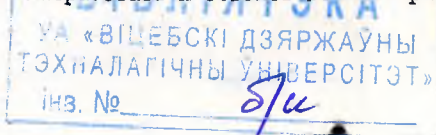
В постановлении первого Съезда народных депутатов СССР "Об основных направлениях внутренней и внешней политики СССР" подчеркивается, что есть у государства вопросы, требующие незамедлительного решения. Среди них – принять неотложные меры для того, чтобы уже в ближайшее время стабилизировать положение на потребительском рынке, устранить дефицит товаров народного потребления. В связи с этим создание новых цветных стекол с требуемыми оптическими и цветовыми характеристиками, повышенными физико-химическими и эксплуатационными свойствами, расширение ассортимента, увеличение выпуска и улучшение их качества при минимальных затратах – одно из важнейших направлений повышения эффективности производства изделий из окрашенных стекол, пригодных для производства сортовой посуды, декоративно-художественных изделий и других целей.

Получение гаммы окрашенных стекол определяется свойствами красителей, которые вводятся в стекломассу. Поэтому применение редкоземельных элементов в качестве красителей, особенно в сочетании с оксидами переходных металлов, позволяет получать окрашенные стекла со стабильными оптическими и цветовыми характеристиками и управлять ими.

Применение сочетания переходных и редкоземельных элементов в стекольной промышленности быстро расширяется. Поэтому изучение их влияния на оптические, спектрально-абсорбционные, цветовые, физико-химические и технологические свойства, установление на этой основе потенциальных возможностей синтеза новых цветных стекол и их промышленного использования является актуальным и перспективным.

Все это обусловило необходимость проведения комплексных исследований влияния редкоземельных и переходных элементов на перечисленные свойства, а также разработки технологии непрерывно-поточного производства окрашенных стекол и оптимизации их цветовых характеристик и физико-химических свойств в зависимости от концентраций красителей.

Работа выполнена в соответствии с целевой программой ГИИ СССР по проблеме 0.36.02 "Разработать и освоить стеклообразные



материалы, обладающие оптической активностью, магнитными свойствами, нулевым и отрицательным коэффициентом термического расширения, повышенной конструкционной прочностью в различных условиях эксплуатации".

Ц е л ь р а б о т ы. Комплексное экспериментальное исследование влияния редкоземельных и переходных элементов Cu , Mn , V , Ti , Cr , Co , Ni и их сочетаний на физико-химические, оптические, спектрально-абсорбционные, цветовые и технологические свойства, синтез новых цветных стекол и внедрение их в производство.

Н а у ч н а я н о в и з н а. Автором разработаны научные основы синтеза и управления физико-химическими, оптическими, спектрально-абсорбционными и цветовыми свойствами цветных стекол различных матриц, заключающиеся в суперпозиции спектров поглощения ионов переходных и редкоземельных элементов в зависимости от их концентрации, состава и структуры стекла, окислительно-восстановительных условий и температуры варки, что направлено на решение крупной народнохозяйственной проблемы в области технологии изделий из окрашенного стекла для широкого потребления и специальных целей.

В процессе разработки отмеченного направления получены следующие новые результаты.

1. Экспериментально исследовано влияние РЗЭ и переходных элементов на физико-химические, оптические, спектрально-абсорбционные, цветовые и технологические параметры стекол различных матриц.

2. Проведены систематические исследования спектрально-абсорбционных, оптических и цветовых характеристик матричных стекол, содержащих $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Nd}_2\text{O}_3$, $\text{CoO} + \text{Nd}_2\text{O}_3$, $\text{NiO} + \text{Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ в широком диапазоне концентраций, на основе чего синтезированы новые составы цветных стекол.

3. Исследовано влияние концентраций переходных и редкоземельных элементов и их сочетаний на коэффициенты поглощения новых синтезированных стекол.

4. Установлены механизмы изменения окрашивания матричных стекол широким рядом ионов переходных и редкоземельных элементов с применением теории поля лигандов.

5. Разработан количественный метод комплексной оценки и прогнозирования цветовых характеристик и физико-химических

свойств стекол с применением ЭВМ, позволяющий прогнозировать синтез цветных стекол с заранее заданными свойствами.

А в т о р з а щ и щ а е т:

- результаты исследований влияния редкоземельных элементов на оптические и физико-химические свойства стекол различных матриц;
- новые экспериментальные исследования по окрашиванию стекол ионами переходных и редкоземельных элементов, а также их сочетанием;
- результаты исследований цветовых характеристик синтезированных стекол;
- результаты исследований удельных коэффициентов поглощения стекол в зависимости от концентраций красителей;
- разработанный способ комплексной оценки цветовых характеристик и физико-химических свойств окрашенных стекол методами математического планирования многофакторного эксперимента;
- новые экспериментальные данные по оптимизации и прогнозированию синтеза цветных стекол на базе ЭВМ CM-1700;
- новые виды цветных стекол с заданными и управляемыми оптическими, цветовыми и физико-химическими характеристиками;
- разработанную технологию поточно-непрерывного производства окрашенных и хрустальных стекол в ваннных печах и мероприятия по улучшению качества стекломассы, увеличению продолжительности кампании ваннных стекловаренных печей;
- промышленное использование результатов исследований.

П р а к т и ч е с к а я ц е н н о с т ь. На основе результатов исследований разработана и внедрена в производство широкая гамма новых цветных стекол, содержащих переходные и редкоземельные элементы, обеспечивающие повышенные физико-химические и технологические свойства. Синтезированные стекла пригодны для производства сортовой посуды, декоративно-художественных изделий, светорассеивателей, светофильтров, реперов, искусственных драгоценных камней-аметистов, изумрудов, сапфиров, топазов и агатов. Разработана и освоена технология варки окрашенных щелочносиликатных и хрустальных стекол в ваннных печах.

Разработаны и реализованы мероприятия по увеличению кампании работы ваннных печей для варки цветных и хрустальных стекол, улучшению качества стекломассы, уменьшению боя и увеличению выпуска годной продукции.

Результаты работы внедрены на Борисовском хрустальном заводе имени Ф.Э.Дзержинского, стекольном заводе "Неман" Белорусской ССР, на Саранском производственном объединении "Светотехника" с экономическим эффектом 870,3 тысяч рублей.

А п р о б а ц и я р а б о т ы. Результаты работы доложены и опубликованы в материалах одной международной, двенадцати все-союзных, пятнадцати республиканских конференций, совещаний, семинаров, секций, двадцати научно-технических конференций институтов и восьми научно-технических советов стекольных заводов.

П у б л и к а ц и и. По теме диссертации опубликовано 75 печатных работ и получено 3 авторских свидетельства. Основные материалы работы обобщены в отдельной монографии.

О б ъ е м и с т р у к т у р а р а б о т ы. Диссертация состоит из введения, семи разделов, общих выводов, списка использованной литературы из 315 наименований и 63 приложений. Она изложена на 312 страницах машинописного текста и включает 95 рисунков и 14 таблиц.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Вопросам теории и практики производства изделий из окрашенного стекла посвящено большое число работ известных советских и зарубежных авторов.

Проведен аналитический обзор литературы по основным направлениям синтеза и технологии производства окрашенных стекол.

Анализ опубликованных материалов показал, что в основном опубликованные исследования посвящены отдельным частным вопросам влияния оксидов редкоземельных элементов на физико-химические, спектрально-абсорбционные и цветовые характеристики, окислительно-восстановительного взаимодействия переходных элементов для ряда стекол и лишь незначительное количество работ - синтезу и технологии окрашенных стекол сочетанием переходных и редкоземельных элементов.

Большинство исследователей главное внимание уделяли изучению люминесценции и других физических свойств стекол для квантовой электроники, а поэтому нельзя считать эти стекла хорошо изученными с точки зрения применения их для бытовых целей.

Некоторые опубликованные работы не носят систематического характера, а их результаты в ряде случаев противоречивы, в связи с чем многие вопросы использования РЗЭ в сочетании с переходными

элементами изучены еще недостаточно и требуют дополнительных исследований.

Учитывая, что вся проблема синтеза цветных стекол не может быть решена не только отдельными научными работниками, но и крупными коллективами, мы считали целесообразным выявить лишь некоторые общие закономерности синтеза и технологии силикатных стекол различных составов, окрашенных оксидами переходных и редкоземельных элементов в широком интервале концентраций.

Решая эту основную проблему, мы ставили перед собой следующие первоочередные задачи:

- исследовать особенности спектрально-абсорбционных характеристик стекол, окрашенных ионами переходных и редкоземельных элементов и их сочетанием, а также влияние оксидов РЗЭ на оптические и физико-химические свойства и цветовые характеристики;
- исследовать удельные коэффициенты поглощения синтезированных стекол от концентраций красителей;
- разработать метод комплексной оценки цветовых характеристик и физико-химических свойств окрашенных стекол на основе математического планирования многофакторного эксперимента, позволяющий проведение оптимизации и прогнозирования синтеза окрашенных стекол с применением ЭВМ;
- разработать теоретические основы окрашивания стекол с учетом требований к их цветовым характеристикам;
- разработать оптимальные технологии непрерывной варки цветных и хрустальных стекол.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В основу исследований положены составы промышленных калиево-свинцовосиликатных хрустальных (Б и Г) и натриевокальциевосиликатное (Е) стекла систем K_2O (11,0...17,0) - Na_2O 2 - PbO (13,0...30,0) - BaO 3 - ZnO 3 - B_2O_3 1,0 - SiO_2 (51,0...61,0) и K_2O 2,4 - Na_2O 13,3 - CaO 9,8 - SiO_2 - 74,5 (% по массе).

Для изучения влияния оксидов переходных и редкоземельных элементов на физико-химические, оптические, спектрально-абсорбционные и цветовые свойства стекол нами разработаны шесть серий опытных составов.

Содержание красителей г на 100 г стекла составляло: CuO - 0,25...5,0; Mn_2O_3 - 0,25...5,0; V_2O_5 - 0,2...1,0; TiO_2 - 3,0...8,0; Cr_2O_3 - 0,03...0,60; CoO - 0,001...0,10; NiO - 0,025...

7,5; CeO - 1,0...3,0; Pr_2O_3 - 1,0...12,0; Nd_2O_3 - 1,0...6,0; Sm_2O_3 - 1,0...3,0; Eu_2O_3 - 0,25...5,0; Gd_2O_3 - 1,0...5,0; Tb_2O_3 - 1,0...5,0; Dy_2O_3 - 1,0...5,0; Ho_2O_3 - 1,0...5,0; Er_2O_3 - 1,0...10,0; Tu_2O_3 - 1,0...5,0 и Yb_2O_3 от 1,0 до 5,0.

Все сырьевые материалы и красители применялись в виде химически чистых препаратов.

Опытные варки стекол проводились в кварцевых тиглях при температуре $1450 \pm 10^\circ\text{C}$.

Плотность, кристаллизационная способность, термостойкость, вязкость, химстойкость, показатель преломления и другие свойства определялись по стандартным методикам.

Коэффициент теплового расширения и температура начала размягчения определялись по кривым теплового расширения стекол, полученных на dilatометре "Chevenard".

Исследование селективного поглощения синтезированных стекол проводились на спектрофотометре "Уникум" и СФ-4А, а цветовой тон λ и чистота цвета P определялись по их цветовым координатам X , Y , Z на цветовом треугольнике.

Спектры преломления окрашенных стекол обработаны методами анализа концентрационных зависимостей оптических характеристик для проверки их соответствия закону Бугера-Ламберта-Бера.

Комплексная оценка цветовых характеристик окрашенных стекол проведена методами многофакторного анализа эксперимента. Использовался симплекс-метод с граничными условиями.

Расчет коэффициентов модели, оценка их значимости, проверка адекватности, оптимизация процесса получения стекол с заданными цветовыми характеристиками и физико-химическими свойствами выполнены на базе пакета прикладных программ линейного программирования (ППЛ ЛП АСУ) на ЭВМ СМ-1700.

Структура синтезированных стекол исследована методом электронного парамагнитного резонанса.

Фазовый анализ огнеупорных материалов проведен методом электроннографии и электронной микроскопии, а исследования пороков стекла - рентгенофазовым, петрографическим и химическим методами.

3. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК РЕДКОЗЕМНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ СТЕКОЛ

Оксид неодима является типичным представителем редкозе-

мельных элементов, и по нему можно судить о влиянии последних на физико-химические и другие свойства изученных стекол.

На основании экспериментальных данных установлено, что с увеличением содержания Nd_2O_3 в свинцовокалиевосиликатных (Б), малосвинцовых (Г) и натриевокальциевосиликатных (Э) стеклах их плотность и показатель преломления значительно повышаются – почти пропорционально количеству Nd_2O_3 , причем кривые изменения показателя преломления и средних дисперсий этих стекол симбатны друг другу. Возрастание показателя преломления и плотности синтезированных стекол с увеличением концентрации Nd_2O_3 можно объяснить кристаллохимическими показателями этих оксидов, поскольку РЗЭ обладают высокой молекулярной массой и высоким показателем светопреломления.

Оксид неодима снижает коэффициент теплового расширения опытных стекол и увеличивает их термостойкость, а с увеличением концентрации Nd_2O_3 во всех стеклах температура начала размягчения повышается.

Оксид неодима оказывает положительное влияние и на химическую устойчивость стекол.

При изучении кристаллизационных свойств обращают на себя внимание малосвинцовые стекла на основе состава Г. Их особенностью является отсутствие даже признаков кристаллизации.

Установлено, что температурный интервал кристаллизации стекол Б и Э с увеличением концентрации Nd_2O_3 в основных составах уменьшается. Это мы объясняем положительным влиянием увеличения числа компонентов стекла и переводом фигуративных точек составов стекол при повышении содержания Nd_2O_3 в них в область более сложных эвтектик.

Проведенные нами исследования показали целесообразность введения в составы стекол Nd_2O_3 и других РЗЭ с целью синтеза цветных стекол с повышенными физико-химическими свойствами.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОКРАШИВАНИЯ СТЕКЛА ПЕРЕХОДНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Стекла Б, Г и Э, содержащие марганец, имеют соответственно максимумы поглощения при 485 и 670, 490 и 660, 500 и 690 нм и окрашены в фиолетовый или пурпурный цвет, т.к. их цветовой тон $\lambda = 426...437$ нм. Для этих стекол характерно интенсивное поглощение синих, голубых и зеленых лучей спектра, что свидетельст-

вует об их окрашивании ионами Mn^{2+} в четверной координации, хотя в них присутствуют ионы Mn^{2+} с $g = 2,02$ (рис.4.1 а).

Медьсодержащие стекла имеют максимумы светопропускания при $\lambda = 450, 470$ и 480 нм, окрашены в голубой устойчивый цвет и характеризуются цветовым тоном $\lambda = 461, \dots 489$ нм. Для этих стекол наблюдается интенсивное поглощение желтых, оранжевых и красных лучей спектра, свидетельствующее о том, что ион Cu^{2+} образует шестикординированные центры окраски с $g_1 = 2,338$ и $g_2 = 2,055$ (рис.4.1 б).

Ванадийсодержащие стекла имеют высокое пропускание в зеленой, желто-зеленой, желтой, оранжевой и красной областях спектра и окрашены в устойчивый желто-зеленый цвет, т.к. их цветовой тон $\lambda = 555 \dots 570$ нм, что свидетельствует о преобладании в этих стеклах ионов V^{3+} в шестерной координации. Наряду с ионами V^{3+} в этих стеклах присутствуют ионы V^{4+} с $g_1 = 1,936$ и $g_2 = 1,984$ (рис.4.1 в). Чистота цвета ванадийсодержащих стекол изменяется от 6,0 до 35,0%.

Спектры пропускания хромсодержащих стекол имеют три полосы поглощения при $\lambda = 450, 660$ и 690 нм, расположение которых зависит от их химического состава и концентрации хрома. Эти стекла окрашены в желто-зеленый цвет, т.к. их цветовой тон изменялся в пределах $562,6 \dots 568,4$ нм, а чистота цвета от 20,0 до 92,0%.

Анализ спектров ЭПР и спектров пропускания хромсодержащих стекол показывает, что в них преобладают ионы Cr^{3+} и Cr^{6+} , но присутствуют также ионы Cr^{5+} с $g_1 = 1,977$ и $g_2 = 1,913$ (рис.4.1 г).

Поглощение света у титансодержащих стекол при $\lambda = 600 \dots 750$ нм происходит почти одинаково. Характерным для них является отсутствие полос поглощения в видимой области. ЭПР - сигналы ионов Ti^{3+} не обнаружены, на основании чего можно предположить, что титан находится в этих стеклах в виде сеткообразующего иона Ti^{4+} (рис.4.1 д).

Кобальтсодержащие опытные стекла окрашены в синий цвет независимо от условий варки, концентрации кобальта и матричного состава, т.к. ион Co^{2+} в них образует устойчивый преимущественно четырехкординированный комплекс. Цветовой тон этих стекол находится в пределах $465,8 \dots 477$ нм, а чистота цвета изменяется от 23,0 до 72,0%.

Никельсодержащие стекла характеризуются широкой областью поглощения при $\lambda = 420 \dots 700$ нм для стекла Г и $480 \dots 690$ нм

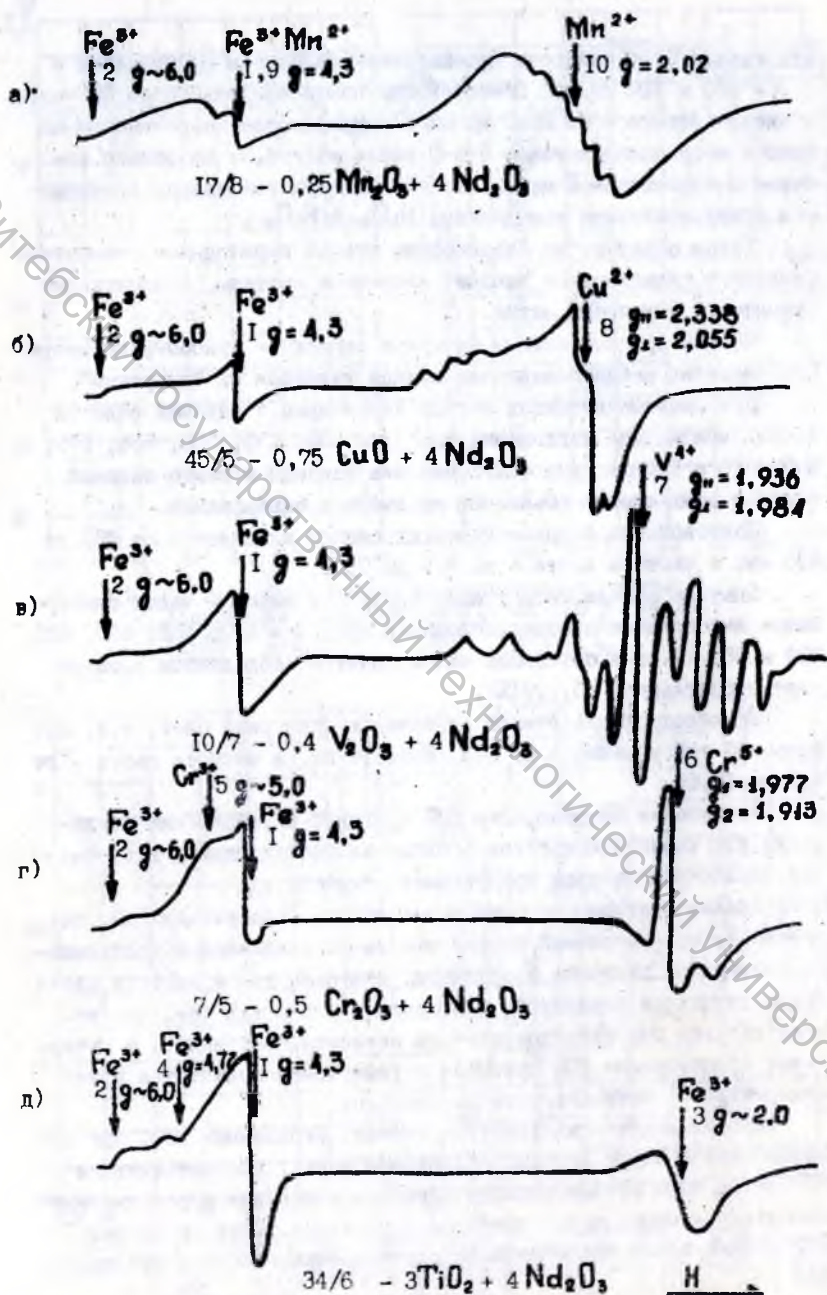


Рис. 4.1. Спектры ЭПР ионов переходных элементов

для стекла Б, у которого просматриваются полосы пропускания с $\lambda = 400$ и 720 нм. Их цветовой тон изменялся от 446 до 590 нм, а чистота цвета - от $28,0$ до $83,0\%$. Никельсодержащие стекла на основе матричных составов Б и Г имели желтый, а на основе состава Б - фиолетовый цвет, что объясняется изменением соотношения между красящими комплексами NiO_4 и NiO_2 .

Таким образом, на окрашивание стекол переходными элементами оказывает существенное влияние матричные составы, концентрации красителей и условия варки.

Неодим придает стеклу красивую окраску - красно-фиолетовую. Особенностью неодимсодержащих стекол является их "дихроизм".

Для неодимсодержащих стекол характерны в видимой области восемь максимумов поглощения при $\lambda = 436, 475, 516, 534, 576, 589, 690$ и 750 нм (рис.4.2). Наличие зеленой и желто-зеленой полос у этих стекол объясняет их двойное окрашивание.

Цветовой тон неодимсодержащих стекол изменяется от 480 до 485 нм, а чистота цвета - от $4,4$ до $7,9\%$.

Спътные стекла, содержащие Er_2O_3 , в видимой части спектра имеют интенсивные полосы поглощения при $\lambda = 410, 450, 490, 520, 550$ и 650 нм, а в остальной части спектра наблюдается высокое светопропускание ($86...91\%$).

Эрбийсодержащие стекла окрашены в пурпурный цвет, т.к. их цветовой тон изменялся от 513 до $516,4$ нм, а чистота цвета - от $4,3$ до $15,6\%$.

Увеличение концентрации РЗЭ приводит к увеличению поглощения для характерных полос поглощения без их сдвига и изменения характера спектров пропускания этих стекол.

Анализ цветовых характеристик стекол, содержащих РЗЭ, показывает, что матричный состав стекла не оказывает существенного влияния на цветовые координаты, цветовой тон и чистоту цвета. Такое изменение параметров цветности объясняется тем, что во всех стеклах тип красящих центров остается постоянным, а увеличение концентрации РЗЭ приводит к увеличению количества красящих центров и интенсивности окрашивания.

При исследовании структуры стекол, окрашенных РЗЭ, при комнатной температуре не были обнаружены линии, соответствующие РЗЭ, т.к. ионы этих элементов образуют в стеклах парамагнитные комплексы с очень малым временем релаксации. Поэтому сигналы ЭПР данных ионов можно наблюдать только при гелиевых температурах.

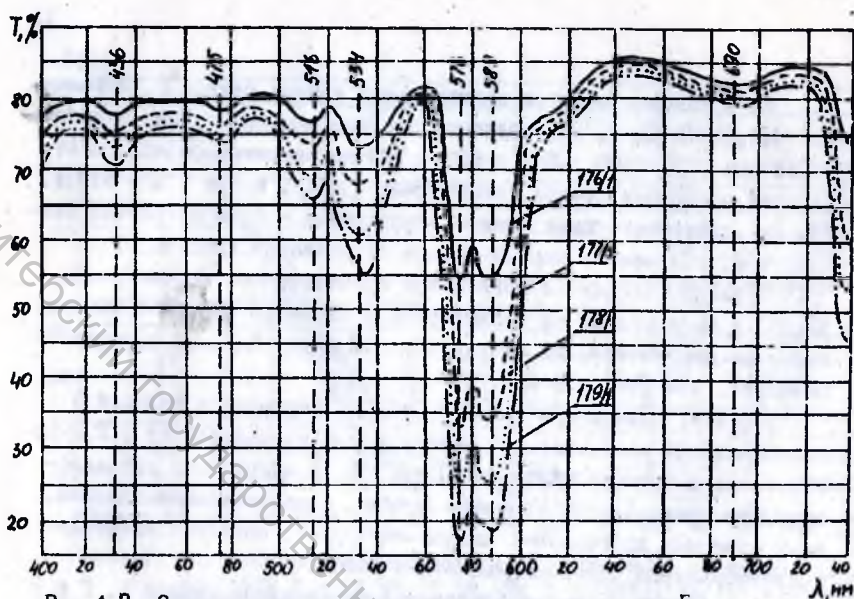


Рис. 4.2. Спектры пропускания многосинцовых стекол Б, содержащих оксид неода (г на 100 г стекла):
 176/І - 1,0 Nd_2O_3 ; 177/І - 2,0 Nd_2O_3
 178/І - 3,0 Nd_2O_3 ; 179/І - 4,0 Nd_2O_3 :

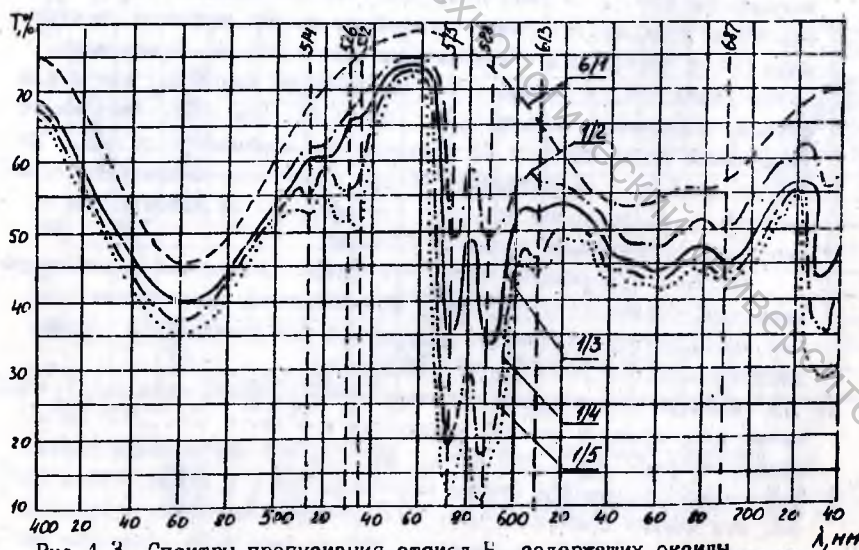


Рис. 4.3. Спектры пропускания стекол Б, содержащих оксиды хрома и неода (г на 100 г стекла): 6/1 - 0,15 Cr_2O_3
 1/2 - 0,15 Cr_2O_3 + 1,0 Nd_2O_3 ; 1/3 - 0,15 Cr_2O_3 + 2,0 Nd_2O_3
 1/4 - 0,15 Cr_2O_3 + 3,0 Nd_2O_3 ; 1/5 - 0,15 Cr_2O_3 + 4,0 Nd_2O_3 .

На основании анализа спектральных кривых стекол Б, окрашенных $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, установлено, что все они имеют полосы поглощения при $\lambda = 400 \dots 510$ и $620 \dots 720$ нм характерные для спектральной абсорбции стекол, окрашенных Cr_2O_3 , и при $\lambda = 510 \dots 620$ нм соответствующие кривым пропускания неодимсодержащих стекол, т.е. получен суммарный эффект окрашивания (рис.4.3).

Сдвигов максимумов поглощения с увеличением концентрации Nd_2O_3 у всех стекол не наблюдается и характер спектров пропускания не изменяется, но стекла серии Б имеют большую светопрозрачность, чем стекла Б и Г.

Стекла, содержащие Nd_2O_3 и Cr_2O_3 , окрашены в зеленый и желто-зеленый цвет, т.к. их цветовой тон изменяется от 512,0 до 573,0 нм, а чистота цвета от 11 до 31%, и могут быть использованы для производства сортовой посуды, художественных изделий, искусственных драгоценных камней-изумрудов, светорассеивателей и светофильтров для солнцезащитных очков.

Экспериментальные исследования окрашивания стекол Б, Г и Б в сочетании Nd_2O_3 и CoO показали, что их спектры пропускания симбатны друг другу по всему видимому спектру и имеют максимумы поглощения при $\lambda = 540, 573, 583, 640$ нм. Влияние Nd_2O_3 как красителя сказывается только в крайних частях видимого спектра в виде полос поглощения с максимумами 434 и 740 нм. Пропускание этих стекол при $\lambda = 445 \dots 725$ нм примерно такое же, как и для стекол, окрашенных только CoO (рис.4.4). Все эти стекла имеют устойчивый синий цвет, т.к. цветовой тон изменяется от 464,5 до 473 нм, а ΔT_λ не превышает 4% при изменении концентрации красителей, т.е. получены защитные светофильтры со стабильными оптическими и цветовыми характеристиками.

Стекла, содержащие Nd_2O_3 и CoO , можно также рекомендовать для производства сапфирных искусственных драгоценных камней, двухслойных изделий на бесцветной или криолитовой основе, декорированных живописью изделий и т.д.

Спектры пропускания матричных стекол, содержащих $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$, имеют одну широкую полосу поглощения в области $400 \dots 700$ нм и одну узкую при $\lambda = 740$ нм, на которых просматриваются характерные для неодимовых стекол максимумы при $\lambda = 534, 575$ и 586 нм. Эти стекла прозрачны лишь для крайних фиолетовых и красных лучей при $\lambda = 400 \dots 420$ и $660 \dots 750$ нм (рис.4.5). Цветовые характеристики стекол этих серий изменяются в широком диапазоне в зависимости не только от соотношения NiO и Nd_2O_3 , но и от из-

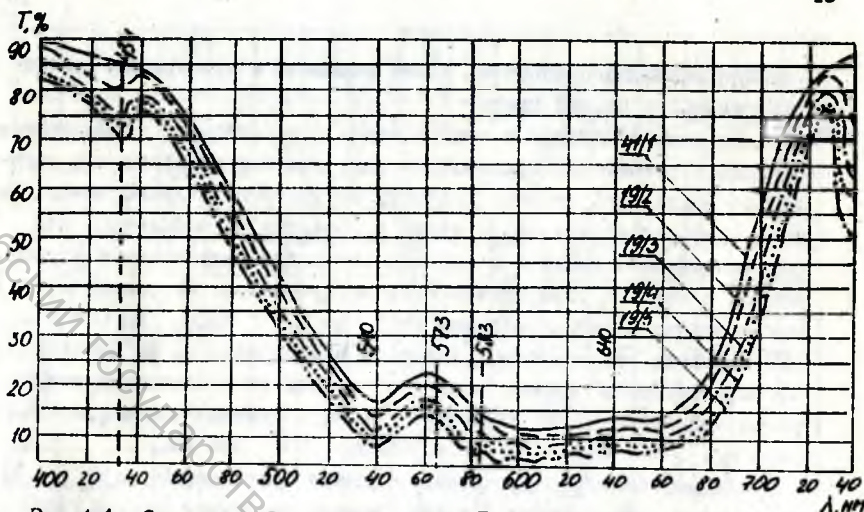


Рис.4.4. Спектры пропускания стекол Б, окрашенных оксидами кобальта и неодиима (г на 100 г стекла): 41/1 - 0,05 CoO , 19/2 - 0,05 CoO + 1,0 Nd_2O_3 , 19/3 - 0,05 CoO + 2,0 Nd_2O_3 , 19/4 - 0,05 CoO + 3,0 Nd_2O_3 , 19/5 - 0,05 CoO + 4,0 Nd_2O_3 .

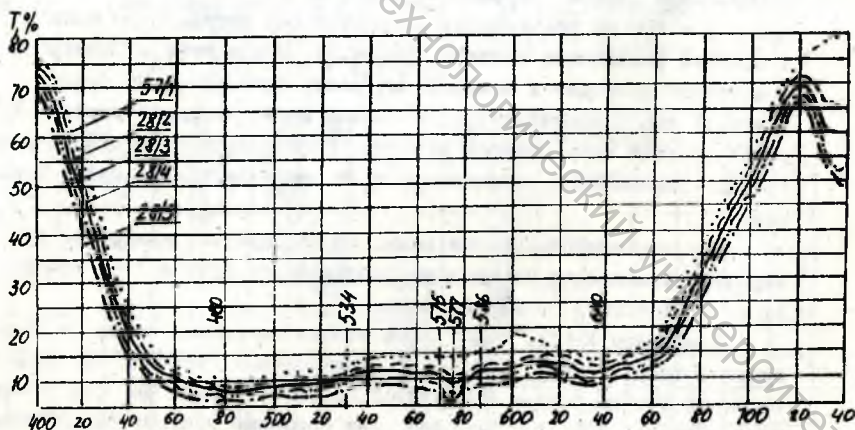


Рис.4.5. Спектры пропускания стекол Б, окрашенных оксидами никеля и неодиима (г на 100 г стекла): 57/1 - 0,25 NiO , 28/2 - 0,25 NiO + 1,0 Nd_2O_3 , 28/3 - 0,25 NiO + 2,0 Nd_2O_3 , 28/4 - 0,25 NiO + 3,0 Nd_2O_3 , 28/5 - 0,25 NiO + 4,0 Nd_2O_3 .

менения матричного состава, и они окрашены в пурпурный, оранжевый, желтый и черный цвета.

Неодимовоникелевые стекла можно рекомендовать промышленно-сти для изготовления сортовой посуды, высокохудожественных изделий из накладного стекла, агатовых искусственных драгоценных камней, светорассеивателей, а также в качестве светофильтров для флуоресцентного анализа и светофильтров для непрозрачных черных стекол с хорошим ультрафиолетовым пропусканием. На основе матричных составов с использованием NiO до 7,5 и Nd_2O_3 до 0,5 г на 100 г стекла разработаны и внедрены в производство на Саранском ПО "Светотехника" черные увиолевые стекла со стабильными спектрально-абсорбционными характеристиками - нулевым светопропусканием при $\lambda = 300$ и 405 нм и 70% при $\lambda = 365$ нм.

Анализ спектров пропускания стекол, окрашенных $Nd_2O_3 + V_2O_5$, показывает, что в видимой части спектра они имеют четыре глубокие полосы поглощения с максимумом при $\lambda = 400, 516, 577$ и 760 нм и слабо проявляющиеся полосы при $\lambda = 434, 476$ и 684 нм. Два максимума поглощения при $\lambda = 577$ и 516 нм соответствуют пропусканию стекол, окрашенных одним Nd_2O_3 . Максимум поглощения при $\lambda = 400$ нм объясняется избирательным поглощением иона V^{3+} в крайней фиолетовой области (рис.4.6). Увеличение концентрации красителей приводит к монотонному росту поглощения по всему спектру, что свидетельствует о полной их ассимиляции в стеклах и постоянстве типа центров окраски. Исследованные стекла не имеют сложных окрашивающих комплексов и их особенностью является "дихроизм".

Эту особенность цветов можно использовать и намеренно подчеркнуть в изделиях из неодимовованадиевого стекла с учетом их формы и нанесения алмазной грани.

Сочетание $Nd_2O_3 + V_2O_5$ на основе матричных составов дает серию голубых, синих, зеленых и сине-зеленых стекол с цветовым тоном от 470 до 535 нм и чистотой цвета от 3,6 до 8%. Эти стекла можно использовать для производства сортовой посуды, декоративно-художественных изделий, топазовых и сапфирных искусственных драгоценных камней и изготовления бижутерии.

Спектры пропускания стекол, окрашенных $Nd_2O_3 + TiO_2$, имеют полосы поглощения и их конфигурации, характерные для чистых неодимсодержащих стекол при $\lambda = 400, 434, 475, 515, 532, 577, 587, 690$ и 750 нм (рис.4.7).

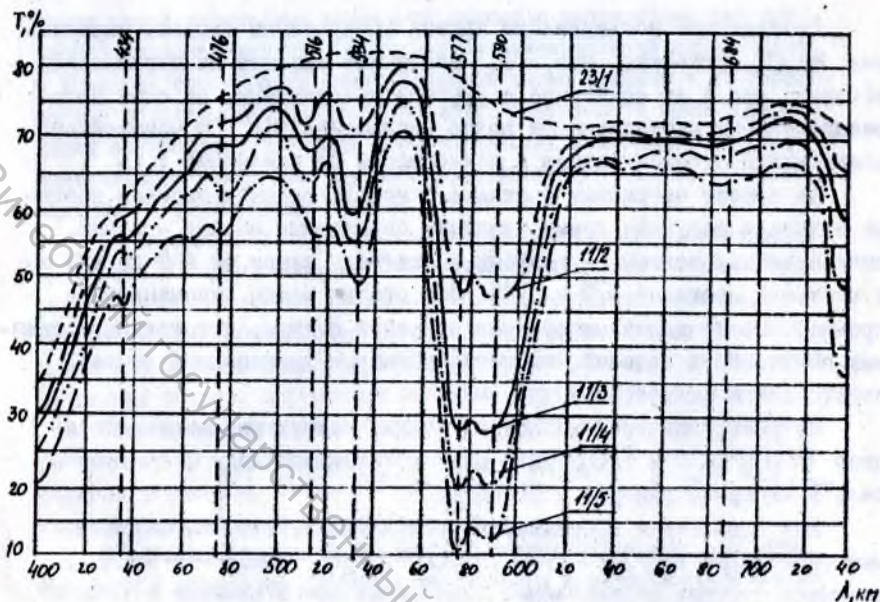


Рис.4.6. Спектры пропускания многосвинцовых стекол Б, окрашенных оксидами ванадия и неодима (г на 100 г стекла):
 23/1 - 0,6 V_2O_5 , 11/2 - 0,6 V_2O_5 + 1,0 Nd_2O_3 ,
 11/3 - 0,6 V_2O_5 + 2,0 Nd_2O_3 , 11/4 - 0,6 V_2O_5 + 3,0 Nd_2O_3 ,
 11/5 - 0,6 V_2O_5 + 4,0 Nd_2O_3 .

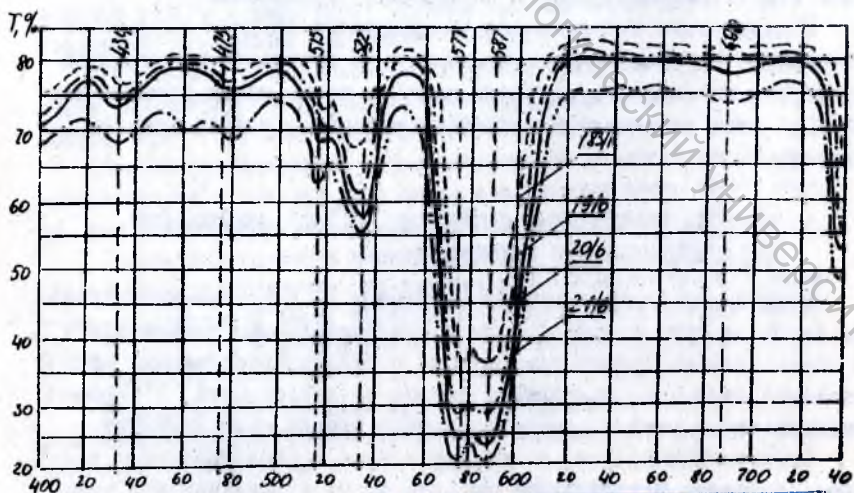


Рис.4.7. Спектры пропускания стекол Б, окрашенных в присутствии Nd_2O_3 и TiO_2 взамен SiO_2 (г на 100 г стекла):
 183/1 - 3,0 Nd_2O_3 , 19/6 - 3,0 TiO_2 + 3,0 Nd_2O_3 ,
 20/6 - 5,0 TiO_2 + 3,0 Nd_2O_3 , 21/6 - 8,0 TiO_2 + 3,0 Nd_2O_3 .

Проведенные исследования кривых пропускания стекол, окрашенных Nd_2O_3 , показали, что TiO_2 оказывает влияние на окрашивание неодима, как и на сочетание с другими красителями, за счет перераспределения интенсивности полос поглощения Nd^{3+} и монотонного изменения светопропускания в зависимости от изменения TiO_2 .

На основе матричных составов с использованием оксидов неодима и титана получена гамма различных окрашенных стекол - синих, сине-зеленых, зеленых и голубых с цветовым тоном от 469 до 529 нм и чистотой цвета от 1,9 до 16%. Эти стекла можно рекомендовать промышленности для производства сертовой посуды, высокохудожественных полутоновых изделий, аметисторубиновых драгоценных камней, изготовления бижутерий и др.

Натриевокальциевосиликатные стекла, активированные сочетанием Nd_2O_3 до 6 и TiO_2 до 8 мас. % взамен SiO_2 , применялись в качестве реперов в ИФ АН СССР.

Как показывают проведенные исследования, стекла, окрашенные сочетанием Nd_2O_3 и Cr_2O_3 , CoO , V_2O_5 , NiO и TiO_2 , не имеют сложных окрашивающих комплексов ионов неодима с ионами переходных элементов, а изучаемые их спектры пропускания описываются законом аддитивности, но параметры цветности этих стекол изменяются в широком диапазоне в зависимости от матричного состава стекла, концентрации и соотношения красителей.

В результате выполненного исследования влияния оксидов переходных и редкоземельных элементов и их сочетаний на окрашивание матричных составов получена широкая гамма новых цветных стекол. При этом установлены оптимальные составы смесей красящих оксидов.

5. ПРИРОДА ОКРАШИВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ПЕРЕХОДНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Полученные экспериментальные данные по окрашиванию матричных составов стекол переходными и редкоземельными элементами и их сочетанием интерпретируется нами с позиций современных представлений структуры силикатных стекол и, в частности, о строении активированных стекол с использованием теории поля лигандов.

Спектры пропускания ионов переходных и редкоземельных элементов в стекле представляют теоретический и практический интерес, т.к. по ним можно судить о природе окрашивания, без чего нельзя прогнозировать синтез новых цветных стекол. Полосы погло-

дения ионов переходных элементов являются результатом или процессов переноса зарядов, или электронных переходов внутри иона, а красящая способность этих элементов тесно связана с их способностью образовывать комплексные ионы. Изменение в уровне поглощения осуществляется изменением расположения лигандов вокруг центрального иона, т.е. путем перегруппировки атомов, координированных с окрашивающим ионом.

На окрашивающее действие ионов влияют энергетические заряды и поля соседних ионов, т.е. состав стекла. При изменении матричного состава стекла и концентраций переходных элементов наблюдается перераспределение интенсивностей для максимумов поглощения стекол. Это хорошо прослеживается по спектрам пропускания матричных стекол, окрашенных оксидами меди, марганца, хрома.

Сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область спектра на 20 и 40 нм для свинецсодержащих стекол Б и Г объясняется сдвигом равновесия $\text{Cr}^{6+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$ в сторону Cr^{6+} , т.к. PbO оказывает стабилизирующее действие на Cr^{6+} .

В ванадийсодержащих стеклах изменение матричного состава приводит к изменению спектров пропускания и интенсивности поглощения по всему спектру, в результате чего стекла Б имеют тенденцию к усилению желто-зеленого окрашивания за счет сдвига равновесия $\text{V}^{5+} \rightleftharpoons \text{V}^{3+}$ в сторону V^{3+} .

Для титансодержащих стекол изменение поглощения света происходит только в фиолетовой области начиная с 600 нм по мере увеличения основности матричного стекла.

Установлено, что в кобальтсодержащих стеклах Б и Г увеличение концентрации CoO приводит к перераспределению полос поглощения при $\lambda = 500 \dots 700$ нм.

Для никельсодержащих стекол характерно перераспределение интенсивности в полосах поглощения и изменение соотношения между красящими комплексами в четверной и шестерной координации.

Полосы поглощения в видимой области спектра связаны со штарковским расщеплением во внутрикристаллических полях энергетических состояний ионов переходных элементов с частично заполненной $3d^n$ - или $4d^n$ -оболочкой. Величина расщепления достигает $12 \dots 18$ тысяч см^{-1} .

Особую роль в окраске стекол переходными элементами играют два обстоятельства: неэквивалентность локального окружения активатора, что приводит к существенному неоднородному уширению

полос в стеклах, и сегрегация переходных металлов. Последнее явление связано с существованием в стекле флуктуаций плотности и концентрации.

Типичным для ионов переходных элементов в стекле являются их четырех- и шестикординированное состояние.

Узкополосный спектр поглощения ионов редкоземельных элементов обусловлен особенностью строения их оболочки.

Полосы поглощения возникают при переходе иона РЗЭ под действием кванта света в одно из возбужденных состояний.

В отличие от переходных металлов редкоземельные элементы дают в стекле спектр поглощения, состоящий из ряда узких полос. Удельные коэффициенты поглощения при этом оказываются на 2...3 порядка меньшими. Наблюдаемые полосы связаны с переходами между подуровнями мультиплетного расщепления, и поэтому спектры поглощения ионов РЗЭ мало чувствительны к изменениям составов стекол. Величины штарковских расщеплений малы и составляют 100...500 см^{-1} , что мало влияет на визуально наблюдаемую окраску.

Координационные изменения и изменения, относящиеся к окружающей среде, не оказывают такого влияния на экранированные $4f^n$ -электроны, как на $3d^n$ -электроны. Вследствие этого сдвига в полосах поглощения, наблюдаемые в спектрах ионов переходных металлов, для стекол, окрашенных РЗЭ, не являются столь заметно выраженными, как в стеклах, окрашенных переходными элементами.

Для стекла характерна различная энергия связи между основными стеклообразующими катионами, катионами-модификаторами и кислородом. В этом плане окрашивающие ионы близки к ионам-модификаторам. И в то же время для различных окрашивающих ионов характерно разное положение в структуре стекол, что отражается на спектрах поглощения ионов. В ряде случаев характер связи окрашивающих ионов со структурой стекол таков, что происходящие в них структурные изменения отражаются на спектрах поглощения ионов.

В работе подробно рассмотрено активирование стекол CeO_2 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 и Yb_2O_3 .

Оптические свойства ионов зависят от его собственной электронной конфигурации и локального окружения. Электрическое поле соседних ионов оказывает поляризующее действие на орбиты электронов центра поглощения. Природа ближайших соседей иона, их координационное число и геометрическое расположение в пространстве оказывают огромное влияние на поглощение ионов и их ок-

раску в различных соединениях. Симметрия локального центра влияет на характер штарковского расщепления и вероятности переходов.

Проведенное нами систематическое исследование влияния концентрации переходных и редкоземельных элементов и их сочетаний на коэффициенты поглощения окрашенных стекол показали, что стекла, окрашенные оксидами меди, марганца, титана, кобальта, никеля, неодима (рис.5.1) и эрбия, подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера, что объясняется отсутствием взаимодействия этих красителей с компонентами стекломассы.

Пропорциональный характер светопоглощения стекол на основе состава Е, окрашенных оксидом ванадия, можно объяснить, по-видимому, относительно большой кислотностью матричного стекла - 74,5 мас. % SiO_2 , которая способствует получению менее насыщенного желто-зеленого цвета.

Непропорциональный характер светопоглощения ванадийсодержащих стекол Б и Г мы объясняем большей основностью калиевых стекол по сравнению с натриевыми, т.к. K_2O может образовывать силикаты с большим молярным количеством кремниевой кислоты, чем Na_2O .

Светопоглощение хромсодержащих стекол Б и Г при характерных длинах волн носит непропорциональный характер, т.к. в результате химического взаимодействия хрома с компонентами стекломассы и малой его ассимиляцией происходит сдвиг максимумов поглощения в сторону фиолетовых лучей и немонотонное увеличение поглощения по всему видимому спектру.

Светопоглощение стекол на основе составов Б, Г и Е, окрашенных $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (рис.5.2), носит непропорциональный характер. Это объясняется наличием в стеклах этих серий четырех ионов Cr^{6+} , Cr^{5+} , Cr^{3+} и Nd^{3+} , которые образуют самостоятельные красящие комплексы, а также взаимодействием ионов хрома с компонентами стекломассы. С изменением концентрации красителей в этих стеклах происходит перераспределение полос поглощения при $\lambda = 600 \dots 750$ нм за счет изменения симметрии локальных центров окраски и их координации.

Установлено, что спектральное светопоглощение стекол, окрашенных $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ (рис.5.3), не подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера. Это можно объяснить наличием в стеклах этой серии четырех ионов V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} и Nd^{3+} , причем ионы ванадия с разной степенью окисления, которые взаимодействуют между собой и компонентами стекломассы.

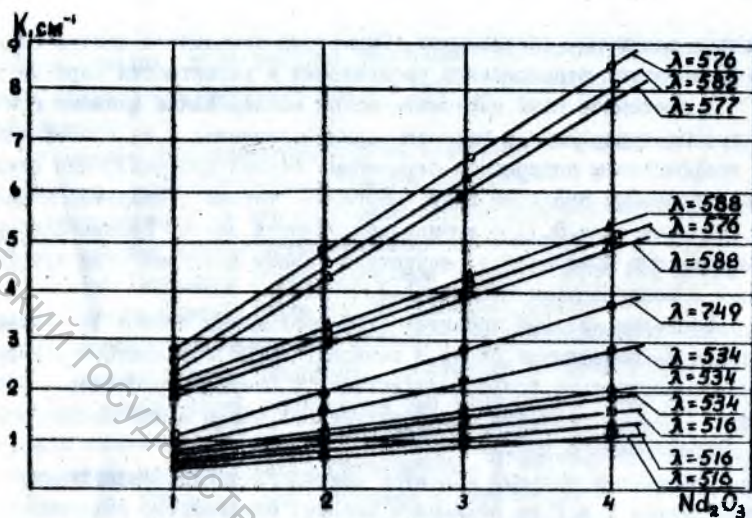


Рис.5.1. Зависимость коэффициента светопоглощения K от содержания оксида неодима в стеклах Б, Г и Е для характерных длин волн:

○ - стекло Б,
 ▲ - стекло Г,
 □ - стекло Е.

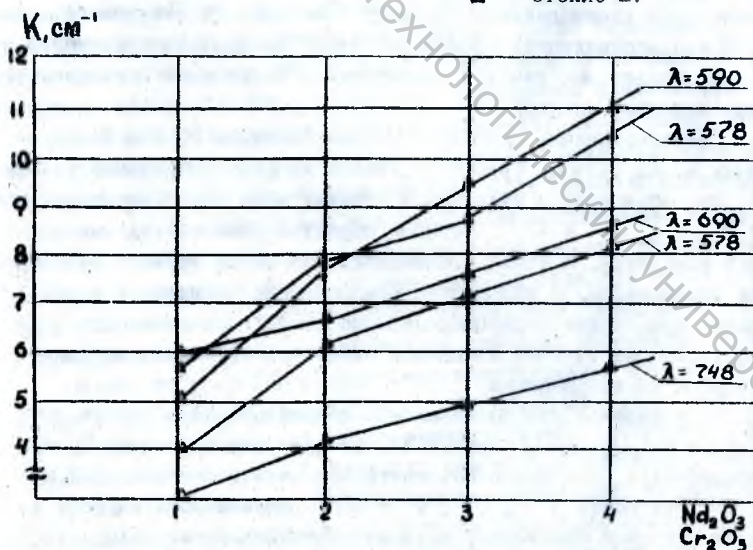


Рис.5.2. Зависимость коэффициента светопоглощения K от содержания $Nd_2O_3 + Cr_2O_3$ в стеклах I для длин волн полос поглощения: ▲ - стекло Г.

Спектральное светопропускание стекол, окрашенных $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$ (рис.5.4), носит пропорциональный характер. Это объясняется отсутствием взаимодействия ионов Co^{2+} и Nd^{3+} между собой и эти красители находятся в матричных стеклах в одной степени окисления. Сказанное подтверждается отсутствием максимумов поглощения при $\lambda = 434, 576, 588$ и 686 нм, характерных для Nd_2O_3 , влияющих на поглощение кобальтсодержащих стекол при $\lambda = 445...725$ нм.

Все стекла, окрашенные $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ (рис.5.5), подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера. Этот факт также объясняется тем, что в окрашивании принимают участие два иона Nd^{3+} и Ni^{2+} в одной степени окисления и не взаимодействуют между собой и компонентами стекломассы.

Спектральное светопропускание стекол, окрашенных $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Tl}_2\text{O}$ (рис.5.6), носит пропорциональный характер, но для этих стекол характерно перераспределение интенсивности полос поглощения иона Nd^{3+} и немонотонное изменение светопропускания в зависимости от изменения красителей. Это, по-видимому, происходит за счет понижения симметрии локальных центров окраски.

На основании исследования удельных коэффициентов поглощения от концентраций красителей установлено, что коэффициенты светопоглощения стекол Б и Г выше, чем на основе состава Е.

6. ОПТИМИЗАЦИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СИНТЕЗА СТЕКОЛ, ОКРАШЕННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Количественная оценка цветовых характеристик окрашенных стекол выполнена на базе применения теории вероятностей и математического планирования многофакторного эксперимента.

В качестве критериев, характеризующих параметры цветности, выбраны цветовой тон λ , чистота цвета P и цветовые координаты X, Y, Z .

Алгоритм определения коэффициентов математической модели на ЭВМ СМ-1700 имеет вид

$$B = (F^1 F)^{-1} F^1 \bar{Y},$$

где B - вектор-столбец коэффициентов модели; F - матрица плана эксперимента; F^1 - транспонированная матрица; $(F^1 F)^{-1}$ - обращенная матрица; $\bar{Y}$ - вектор-столбец значений выходного параметра, усредненных по всем реализациям.

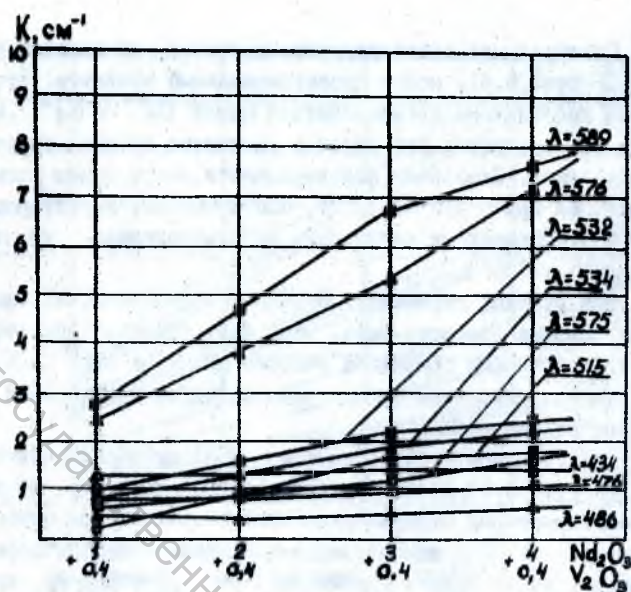


Рис.5.3. Зависимость коэффициента поглощения K от содержания $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ в стеклах Г и Е для характерных длин волн: Δ - стекло Г, $\square$ - стекло Е.

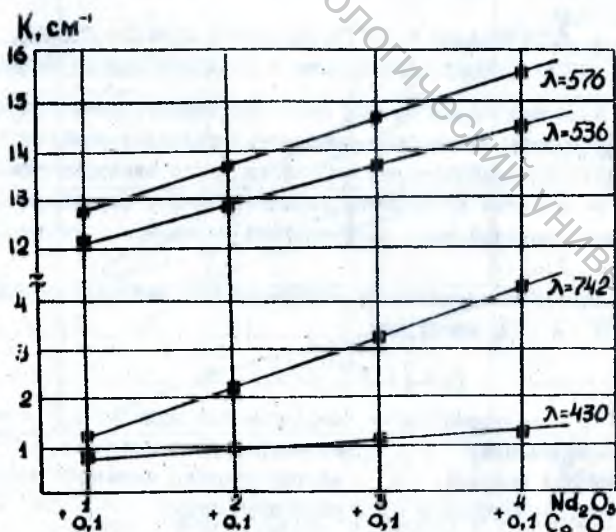


Рис.5.4. Зависимость коэффициента светопоглощения K от содержания $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$ в стекле Е для длин волн полос поглощения: $\square$ - стекло Е.

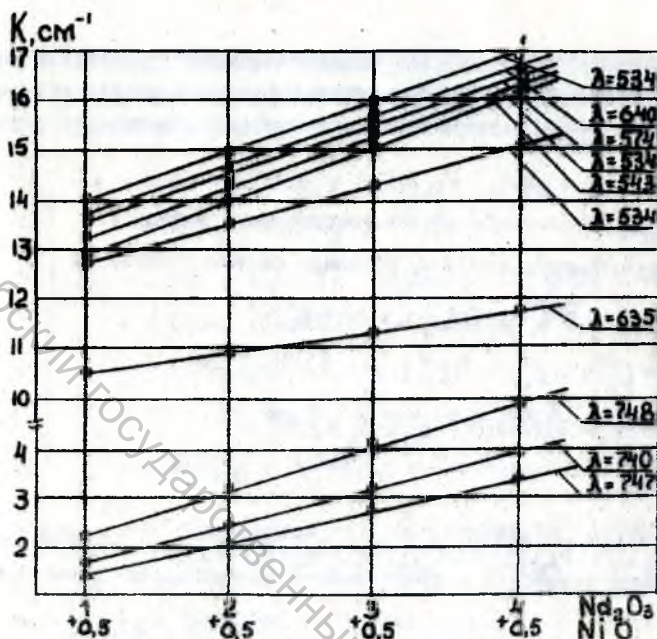


Рис. 5.5. Зависимость коэффициента светопоглощения K от содержания $Nd_2O_3 + NiO$ в стеклах Б, Г и Е для длин волн полос поглощения: $\circ$ - стекло Б, Δ - стекло Г, $\square$ - стекло Е.

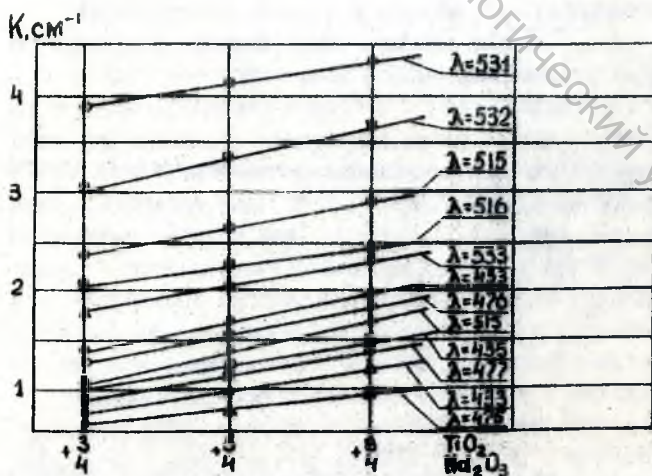


Рис. 5.6. Зависимость коэффициента светопоглощения K от содержания TiO_2 в присутствии Nd_2O_3 в стеклах Б, Г и Е для максимумов поглощения: $\circ$ - стекло Б, Δ - стекло Г, $\square$ - стекло Е.

Оптимальность решения поставленной задачи оценивалась скалярными критериями Y_1, Y_2, Y_3 , образующими вектор эффективности $Y = (Y_1, Y_2, Y_3)$, связанный с помощью функционального отображения

$$Y = F(x_1, x_2, \dots, x_k),$$

где $X_1, X_2, \dots, X_k$ - значения соответствующих факторов.

Поиск оптимума выполнен решением системы уравнений

$$\begin{cases} Y_1 = B_0^{(1)} + \sum_i B_{1i}^{(1)} x_i + \sum_{ij} B_{1ij}^{(1)} x_i x_j + \sum_{ii} B_{1ii}^{(1)} x_i^2; \\ Y_2 = B_0^{(2)} + \sum_i B_{2i}^{(2)} x_i + \sum_{ij} B_{2ij}^{(2)} x_i x_j + \sum_{ii} B_{2ii}^{(2)} x_i^2; \\ Y_3 = B_0^{(3)} + \sum_i B_{3i}^{(3)} x_i + \sum_{ij} B_{3ij}^{(3)} x_i x_j + \sum_{ii} B_{3ii}^{(3)} x_i^2, \end{cases}$$

где $B_0^{(1)}, B_0^{(2)}, B_0^{(3)}, B_{1i}^{(1)}, B_{1i}^{(2)}, B_{1i}^{(3)}, B_{1ij}^{(1)}, B_{1ij}^{(2)}, B_{1ij}^{(3)}, B_{1ii}^{(1)}, B_{1ii}^{(2)}, B_{1ii}^{(3)}$ - расчетные коэффициенты регрессии соответственно по критериям оптимизации Y_1, Y_2, Y_3 .

Решение системы уравнений выполнено при следующих условиях и ограничениях:

$$\begin{aligned} Y_3 &\rightarrow \min; \\ a_1 &\leq Y_1 \leq c_1; \\ a_2 &\leq Y_2 \leq c_2, \end{aligned}$$

где a_1, c_1, a_2, c_2 - допустимые значения цветовых координат, определяющие цвет стекол.

Одновременно

$$\alpha_1 \leq x_1 \leq \gamma_1;$$

$$\alpha_2 \leq x_2 \leq \gamma_2;$$

.....

$$\alpha_k \leq x_k \leq \gamma_k$$

где $X_1, X_2, \dots$ - факторы варьирования (красителей) $\alpha, \gamma, \dots$,

α_k, γ_k - допустимые значения уровней варьирования факторов.

В результате реализации матрицы планирования многофакторного эксперимента на ЭВМ получены линейные интерполяционные модели для цветовых характеристик окрашенных стекол

$$\left\{ \begin{aligned} Y_1 &= 0,58 - 0,23X_1 - 0,24X_2 - 0,23X_3 - 0,22X_4 + 0,24X_5 + \\ &\quad + 0,24X_6 + 0,24X_3X_6 - 0,24X_2X_6 + 0,24X_1X_6 - 0,24X_4X_6 - 0,24X_5X_6 \\ Y_2 &= 0,35 + 0,01X_1 + 0,02X_2 + 0,063X_3 + 0,062X_4 + 0,028X_5 + \\ &\quad + 0,036X_6 - 0,21X_3X_6 - 0,22X_2X_6 - 0,21X_1X_6 + 0,21X_4X_6 + \\ &\quad + 0,019X_5X_6; \\ Y_3 &= 0,73 + 0,37X_1 + 0,35X_2 + 2,35X_3 + 0,09X_4 + 0,34X_5 - \\ &\quad - 0,22X_2X_6 - 0,34X_1X_6 + 0,09X_4X_6 + 0,53X_5X_6 \end{aligned} \right.$$

и для физико-химических свойств окрашенных стекол

$$Y_4 = 2,5 + 0,375X_1' + 0,375X_2' - 0,374X_3' - 0,375X_4',$$

где Y_1, Y_2 - цветовые координаты X и Y ;

Y_3 - массовое содержание красителей;

Y_4 - массовое содержание оксида неодима.

Значения факторов варьирования приведены в кодированном виде.

Адекватность моделей и значимость коэффициентов уравнений определены с помощью критериальных оценок.

Анализ математической модели зависимости содержания Nd_2O_3 на физико-химические свойства стекла показывает, что с увеличением его массового содержания увеличиваются плотность, термостойкость, химическая устойчивость и почти пропорционально снижается температурная область кристаллизации. Эти закономерности, полученные методом математического планирования, хорошо согласуются с экспериментальными результатами нашей работы.

Полученные интерполяционные уравнения позволили приступить к оптимизации процесса получения стекла с заранее заданными цветовыми характеристиками и физико-химическими свойствами.

Оптимизация процесса синтеза стекол с различными цветовыми характеристиками выполнена на базе пакета прикладных программ линейного программирования (ППП ЛП АСУ) на ЭВМ СМ-1700.

В пакете реализован модифицированный симплекс-метод с мультикативным представлением обратной матрицы, свободными или огра-

ниченными переменными и двусторонними ограничениями на строки ограничений.

В результате оптимизации получены следующие значения факторов и критерия оптимизации:

$$Y_{4 \min} = 1,03 \text{ г/100 г стекла}; \\ X'_1 = 0,045; \quad X'_2 = 0,023; \quad X'_3 = 1,99; \quad X'_4 = 1,99,$$

где значения факторов приведены в кодированной форме. Переходя к натуральным значениям факторов, получим:

$$X_1 = 3,26 \text{ г/см}^3; \quad X_2 = 89,1 \text{ }^\circ\text{C}; \quad X_3 = 779,7 \text{ }^\circ\text{C}; \quad X_4 = 0,977\%.$$

Практический интерес представляют значения факторов для промежуточных значений критерия оптимизации:

$$Y_4 = 2 \text{ г/100 г стекла} \quad \text{и} \quad Y_4 = 3 \text{ г/100 г стекла.}$$

При концентрации 2 г/100 г стекла

$$X_1 = 3,27 \text{ г/см}^3; \quad X_2 = 90,8 \text{ }^\circ\text{C}; \quad X_3 = 735,5 \text{ }^\circ\text{C}; \quad X_4 = 0,701\%.$$

При концентрации 3 г/100 г стекла

$$X_1 = 3,32 \text{ г/см}^3; \quad X_2 = 91,96 \text{ }^\circ\text{C}; \quad X_3 = 750 \text{ }^\circ\text{C}; \quad X_4 = 0,45\%.$$

В работе приведены значения факторов, полученных на ЭВМ, для всех возможных концентраций Nd_2O_3 от 1 до 3 г/100 г стекла. Следовательно, применяя разработанный метод, можно прогнозировать и практически получать заранее заданные значения цветовых характеристик и физико-химических свойств окрашенных стекол в зависимости от концентрации красителей. Этот метод является универсальным и может быть использован для оптимизации технологических процессов в стекольной промышленности.

7. РАЗРАБОТКА И ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВАРКИ ОКРАШЕННЫХ НАТРИЕВОКАЛЬЦИЕВЫХ СИЛИКАТНЫХ И КРУСТАЛЬНЫХ СТЕКОЛ

Установлено, что технологические свойства играют существенную роль в получении качественной стекломассы.

Анализ проведенных нами исследований изменения вязкости от температуры для матричных составов и стекол, содержащих Nd_2O_3 , показал, что в неодимсодержащих стеклах происходит некоторое снижение вязкости. Эти стекла набирают вязкость при охлаждении примерно с такой же скоростью, как и бесцветные, а температура осветления этих стекол сдвигается в область более низких температур.

Как показывают экспериментальные данные, Nd_2O_3 снижает температурную область кристаллизации во всех исследуемых стеклах.

Установлено, что на процесс взаимодействия красителей с компонентами шихты при нагревании существенное влияние оказывают размер частиц, гидродинамические условия расплава, величина поверхности контакта, толщина пограничного слоя, перемешивание стекломассы и т.д.

Для варки стекла большое значение имеет кинетика растворения твердых окрашивающих оксидов в расплавленных силикатах. Скорость этого процесса зависит от свойств твердой фазы, особенно-стой и состава расплава. Матричный состав стекла оказывает значительное влияние на скорость растворения красителей в стекломассе.

При окрашивании стекол CuO существенное значение имеет отсутствие в них восстановителей. Наличие в стекле примесей железа, мышьяка, сурьмы, органических веществ, серы и т.д. сильно портит окраску голубых стекол, делает ее бледной. Подобно этому As_2O_3 и Sb_2O_3 и другие восстановители также могут ослабить голубой цвет или даже уничтожить его.

Окраска медьсодержащих стекол устойчивая, и их варка не вызывает затруднений. Они применяются для производства сортовых и художественных изделий.

В состоянии некоторого равновесия в стекле могут находиться оксиды MnO и Mn_2O_3 .

Другие оксиды в процессе варки марганецсодержащих стекол разлагаются и переходят в MnO и Mn_2O_3 с выделением кислорода. В связи с этим фиолетовая окраска стекла тем интенсивнее, чем большая часть марганца переведена в форму Mn_2O_3 . Для этого рекомендуется ввод в шихту окислителей и окислительные условия варки, а нейтральные или восстановительные условия, повышение температуры варки или добавка $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$ в шихту марганецсодержащих стекол способствует переводу марганца в MnO .

Ассимиляция марганца в стекле хорошая, варка и формование марганецсодержащих стекол не встречает затруднений. Окраска марганцем применяется при изготовлении фиолетовых, пурпурных и черных стекол, а также в качестве светофильтров, непрозрачных в видимой части спектра и пропускающих лишь инфракрасные лучи.

Окраска всех синтезированных ванадиевосодержащих стекол устойчивая, варка и формование не вызывает затруднений. Они применяются для производства бижутерии, различных поделок, имитирующих драгоценные камни, а также изделий сортового и художественного стекла.

В стекле хром находится в подвижном равновесии $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{6+}$.

Трехвалентное состояние хрома устойчиво за счет эффекта экстрасtabilизации, и поэтому его образованию способствуют кислая среда и большая величина силы поля лигандов, а при более высоких температурах варки и при синтезе стекол в менее окислительных условиях равновесие сдвигается в сторону Cr^{3+} .

Оксиды хрома применяют отдельно и в сочетании с CuO для получения различных оттенков зеленого и желто-зеленого цветов. Цвет всех хромосодержащих стекол в заводских условиях стабильный, хорошо воспроизводится при соблюдении постоянного режима варки. При этом необходимо учитывать ограниченную ассимиляцию хрома в силикатных стеклах.

Применение кобальта в качестве красителя не вызывает затруднений при варке стекла. Оксид кобальта дает характерное синее окрашивание, и условия варки не влияют на окрашивание. Некоторые затруднения вызываются только значительным поглощением кобальтсодержащих стекол в близкой инфракрасной области, в результате чего энергия излучения пламени и стен печи поглощается в верхних слоях расплавленной стекломассы. Поэтому такое стекло охлаждается быстрее у поверхности, на которой вследствие этого могут образовываться пороки в виде шероховатости, посечки и т.д.

Кобальтсодержащие стекла пригодны для производства накладных изделий при толщине наклада до 0,2 мм и для изделий, окрашенных в массу.

Никельсодержащие стекла к условиям варки мало чувствительны, хотя при относительно большом содержании NiO из-за сильного поглощения красной области спектра значительно затрудняется формирование никельсодержащих стекол. Окраска никелем применяется для производства пурпурных и фиолетовых стекол, для изготовления светофильтров и теплозащитных стекол, а в сочетании с другими красителями для получения серых и фиолетовых стекол.

При окрашивании стекла переходными элементами с одной степенью окисления на окраску сильное влияние оказывает матричный состав стекла и в меньшей степени – газовая среда и температура варки, а для красителей с переменной валентностью устанавливается равновесие, которое смещается в зависимости от газовой среды печи, температуры варки, состава стекла и концентрации красителя. Повышение температуры варки и кислотности стекла способствует восстановлению ионов до низких степеней окисления, а увеличение основности, концентрации красителя, снижение температур

варки и создание окислительной среды – образованию высоких степеней окисления красителей.

При окрашивании РЗЭ с постоянной валентностью стекла могут вариться при любых условиях, не изменяют цвет в процессе отжига или при продолжительном воздействии на них солнечной радиации.

Комбинируя оксиды переходных и редкоземельных металлов, можно получить стекла различных цветов и оттенков, т.е. практически любую гамму окрашенных стекол.

Применение сочетаний оксидов переходных и редкоземельных элементов для окрашивания стекол различных матричных составов не вызывает никаких затруднений при их варке, формовании и обработке.

Результаты исследования показали возможность получения качественной окрашенной стекломассы в непрерывном потоке.

Варка цветного стекла в непрерывно действующих печах основана на совершенно новых принципах, чем варка в горшковых печах, т.к. непрерывность процесса позволяет установить стабильный температурный и газовый режимы, которые можно постоянно и точно выдерживать.

На Борисовском хрустальном заводе имени Дзержинского варка окрашенного оксидами переходных и редкоземельных элементов натриевокальциевосиликатного стекла для формования изделий ручным выдуванием производится в ванной печи №3 непрерывного действия, регенеративной, проточной с подковообразным направлением пламени, с бассейном, разделенным на две секции и общим пламенным пространством. Выработочная часть печи, двухсекционная по бассейну и с общим пламенным пространством, отделена от варочной части решетчатым экраном. Печь оборудована автоматической системой перевода направления пламени и системой контроля.

Давление в печи слабо положительное (около 120 Па), среда слабоокислительная, разрежение в отводящем канале – 90 ± 19 Па. Температуры: газовой среды в варочной части 1460 ± 10 °C; в выработочной части печи 1215 ± 10 °C; насадки $820 \dots 460$ °C; отходящих газов $350 \dots 400$ °C.

При малых размерах печей градиент температур по длине и глубине стекломассы значительный. Кроме того, при малых размерах варочного бассейна вся энергия, вызываемая разностью температур, переходит в работу на преодоление сопротивлений при движении стекломассы и изменение его направления, т.е. в этих печах

возникают условия для появления расслоения, физической неоднородности стекломассы и образования сажи. Для устранения этих недостатков организовано принудительное механическое перемешивание стекломассы.

Разработана технология перехода от производства стекла одного цвета к другому без остановки печи и прекращения формования изделий. При этом происходит последовательный переход от менее интенсивных к более интенсивным цветам стекла. Такая технология позволяет периодически обновлять цветовую гамму изделий.

В связи с тем, что стекло, окрашенное РЗЭ, не требует дополнительной обработки поверхности, повышается производительность труда и снижается себестоимость продукции за счет высвобождения высококвалифицированных рабочих, занятых на операциях обработки изделий. Цикл от момента набора стекломассы в печи до сдачи изделий на склад готовой продукции составляет 2,5...3,5 ч вместо 24...30 ч по старой технологии. Применение концентраторов редкоземельных элементов вместо химически чистых оксидов РЗЭ делает их экономически выгодными и незаменимыми. Это дало возможность внедрить в производство на стекольных заводах страны 30 синтезированных составов окрашенных стекол.

Перевод производства изделий из свинцового хрусталя на непрерывно-поточный метод требует перехода от горшковых печей на ваннные стекловаренные печи непрерывного действия.

В процессе технологических исследований были установлены оптимальные режимы работы ванной стекловаренной печи непрерывного действия, выявлены их конструктивные и эксплуатационные особенности.

Нами выполнено исследование влияния топлива на технологию варки и качество хрустального стекла. Установлено, что верхние и нижние слои стекломассы имеют разную плотность, в результате чего в варочной части печи возникает слабая "двухъярусная" конвекция, причем верхний конвективный поток, обогащенный кремнеземом и обедненный PbO , проходит через проток вместе с нижним потоком, в котором стекло не имеет таких отклонений от заданного химического состава. Это является, во-первых, основной причиной образования в стекле свиля, шлиров, во-вторых, приводит к постепенному ухудшению колера стекломассы в рабочей части.

Установление причин возникновения "двухъярусной" конвекции перед протоком в стекломассе с большим содержанием PbO дало

возможность реконструировать ванную стекловаренную печь Саранского ПО "Светотехника" для варки электровакуумного стекла СЛ93-І с содержанием оксида свинца 30 мас.% для изготовления трубок строго определенных размеров и однородных по химическому составу, применяемых в производстве электровакуумных приборов и специальных источников света, что позволило увеличить выход годного на отдельных диаметрах трубчатого весового стекла на 2...4%.

Несмотря на легкоплавкость стекла СЛ93-І при формировании из него труб в них до реконструкции печи наблюдались камни, свиля, шлиры и др. пороки. Причина образования в стекле пороков - взаимодействие стекломассы с шамотными, каолиновыми и корвинитовыми огнеупорами печи и непровар, а из-за неомогенности стекломассы образуется неоднородность и расслоение расплава с разной температурой и вязкостью. Исследования также показали, что с шамотными и хромовомagneзитовыми огнеупорами взаимодействуют не только продукты улетучивания, но и оксиды красителей и металлов, находящихся в топливе. В результате реакций изменяется минералогический состав огнеупоров.

Изучение причин окрашивания верхних слоев многосвинцовой стекломассы, установление причин возникновения "двухъярусной" конвекции и появления пороков в многосвинцовых расплавах, а также установление влияния продуктов улетучивания шихты на огнеупоры позволило разработать и реализовать ряд мер, предупреждающих эти явления в ваннах стекловаренных печей.

Результаты исследований использованы при составлении ряда инструктивных и нормативных документов, регламентирующих производство окрашенного стекла для бытовых и специальных целей.

8. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

І. Введение в матричные составы стекол Nd_2O_3 приводит к повышению их плотности, показателя светопреломления, средней дисперсии, снижению коэффициента дисперсии, температуры начала размягчения, термостойкости, водо- и щелочеустойчивости и снижению коэффициента теплового расширения за счет упрочнения структурного каркаса стекла. Уменьшение вязкости этих стекол при высоких температурах и уменьшение кристаллизационной способности в зоне более низких температур объясняется малыми размерами ионных радиусов PbO , изменением их силовых характеристик и увеличением числа компонентов стекла.

2. Исследование спектральной абсорбции стекол, содержащих переходные элементы Cu , Mn , V , Ti , Cr , Co и Ni , показывает, что интенсивность окрашивания зависит не только от вида красителя, но и от матричного состава стекла и при изменении состава стекла и концентраций переходных элементов наблюдается перераспределение интенсивностей для максимумов поглощения стекол и их сдвигом. При этом наиболее интенсивное окрашивание характерно для синтезированных свинецсодержащих стекол, т.к. ион Pb^{2+} обладает сильным поляризующим действием, что приводит к увеличению интенсивности полос поглощения стекол, окрашенных переходными и редкоземельными элементами и их сочетанием.

3. Проведенными исследованиями подтверждается, что вызываемое ионами РЗЭ окрашивание стекол зависит от переходов, происходящих во внутренней электронной оболочке, в то время как химические силы, как это имеет место у переходных элементов, ограничиваются деформациями и обменами электронов внутри внешней электронной оболочки. В спектрах пропускания ионов РЗЭ в исследуемых стеклах не происходит сдвигов полос поглощения. Это объясняется тем, что в поглощении участвуют $4f^n$ -электроны, экранированные внешними оболочками $5s^2$ и $5p^6$ от влияния поля лигандов.

4. Установлено, что спектры пропускания стекол, содержащих $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, состоят из двух частей: первая при $\lambda = 400 \dots 500$ нм и $620 \dots 720$ нм соответствует кривым поглощения стекол, активированных Cr_2O_3 , а при $\lambda = 500 \dots 620$ нм - кривым пропускания неодимсодержащих стекол, т.е. имеют аддитивный характер спектров по отношению к вводимым красителям. Увеличение концентрации красителей приводит к немоному уменьшению светопрозрачности при $\lambda = 400 \dots 750$ нм.

Стекла, содержащие $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$, тоже имеют аддитивный характер спектров поглощения и при увеличении концентрации происходит незначительное увеличение поглощения при $\lambda = 400 \dots 750$ нм, а в области $445 \dots 725$ нм такое же, как и для стекол, окрашенных только CoO , и влияние Nd_2O_3 сказывается только в крайних частях спектра в виде полос поглощения при $\lambda = 434$ и 740 нм.

Спектры пропускания стекол, окрашенных $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$, имеют широкую полосу поглощения в области $400 \dots 720$ нм и одну узкую - с максимумом 740 нм, и влияние Nd_2O_3 сказывается только в крайней красной части спектра, что определяется наличием полосы

поглощения с максимумом 747 нм.

Спектры стекол, содержащих $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$, не имеют существенных сдвигов максимумов поглощения, характер кривых спектральной абсорбции не меняется, и увеличения концентрации красителей приводит к уменьшению пропускания по всему видимому спектру, что можно объяснить суммарным эффектом обоих красителей.

Введение титана в неодимсодержащие стекла обеспечивает при $\lambda = 400 \dots 750$ нм полосы поглощения и их конфигурации, характерные для чистых неодимсодержащих стекол, но TiO_2 оказывает влияние на окрашивание Nd^{3+} за счет перераспределения полос поглощения Nd^{3+} и монотонного увеличения поглощения при увеличении TiO_2 .

5. Установлено, что стекла, окрашенные сочетанием оксида неодима с оксидами хрома, кобальта, никеля, ванадия и титана, не имеют сложных окрашивающих комплексов ионов неодима с ионами переходных элементов и наблюдаемые спектры пропускания хорошо описываются на основании закона аддитивности, но матричный состав стекла и изменение концентрации красителей оказывают существенное влияние на изменение цветовых характеристик окрашенных стекол.

6. Полученные экспериментальные данные по окрашиванию синтезированных стекол интерпретируются нами с позиций современных представлений о строении цветных стекол, в соответствии с которыми характер светопоглощения определяется не только природой ионов красителей, но и характером образующихся связей с ближайшим его окружением кислорода, а также расположением лигандов вокруг иона красящего центра, причем на характер поглощения влияет как их координация, так и симметрия окружения и поляризуемость.

7. В результате выполненного экспериментального исследования влияния оксидов переходных и редкоземельных элементов, а также их сочетаний на окрашивание свинецсодержащих и натриевокальциевосиликатного стекол получены новые виды цветных стекол с заданными и управляемыми оптическими, цветовыми и физико-химическими свойствами с широкой гаммой цветов и оттенков. Эти стекла пригодны для производства сортовой посуды, декоративно-художественных изделий, искусственных драгоценных камней, светофильтров для солнцезащитных очков, светофильтров для флуоресцентного анализа, светофильтров для непрозрачных черных стекол с высоким ультрафиолетовым пропусканием, светорассеивателей и реперов.

8. Анализ коэффициентов светопоглощения синтезированных

стекло показал, что коэффициенты светопоглощения всех свинецсо-державших стекол выше, чем у стекол на основе натриевокальциево-силикатного состава. Увеличение концентрации красителей во всех случаях приводит к росту коэффициентов светопоглощения для характерных длин волн исследованных стекол, и удельные коэффициенты поглощения этих стекол изменяются не только от вида красителя, его концентрации или сочетания ионов, но и от матричного состава стекла.

9. Установлено, что когда красящие ионы в стекле не взаимодействуют между собой и другими компонентами стекломассы, то удельные коэффициенты поглощения изменяются пропорционально с увеличением концентрации красителей, а при взаимодействии - наблюдается отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера.

10. На основании анализа результатов изучения и комплексной оценки цветовых характеристик синтезированных стекол с привлечением метода математического планирования многофакторного эксперимента разработан способ оптимизации и прогнозирования синтеза новых цветных стекол с заданными физико-химическими, спектрально-абсорбционными и цветовыми характеристиками, который может быть использован для оптимизации технологических процессов стекольного производства.

II. Разработаны оптимальные технологии непрерывной варки цветных и хрустальных стекол, которые внедрены на ряде стекольных заводов страны.

Промышленное освоение разработанной технологии непрерывно-поточного производства изделий из стекла, окрашенного переходными и редкоземельными элементами и их сочетанием, на Борисовском хрустальном заводе имени Ф.Э.Дзержинского, на стекольном заводе "Неман" и на Саранском ПО "Светотехника", а также разработка и реализация рекомендаций по реконструкции и по температурным и гидродинамическим режимам ванн стекловаренных печей этих заводов позволили улучшить качество стекломассы для варки многосвинцового СЛ93-I электровакуумного стекла, сортовой посуды и декоративно-художественных изделий, увеличить удельный съем стекломассы и выход годной продукции от 2 до 12%, расширить ассортимент выпускаемой продукции и гамму окрашенных стекол, т.к. внедрено в производство 30 составов синтезированных стекол, снизить себестоимость продукции и довести кампанию стекловаренных печей до 24 месяцев.

Результаты работы внедрены в производство с совокупным экономическим эффектом 870,3 тысяч рублей.

МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В 75 РАБОТАХ,
ОСНОВНЫМИ ИЗ КОТОРЫХ ЯВЛЯЮТСЯ:

1. Ковчур С.Г. Хрустальные стекла с малым содержанием PbO //Стекло и керамика. - 1963. - №. - С.31...34.
2. Ковчур С.Г., Бобкова Н.М., Ермоленко Н.Н. Красители облагораживают стекло //Промышленность Белоруссии. - 1969. - №. - С.73...74.
3. Исследование влияния активаторов Co , Ni и Cr в присутствии Pb на спектральную абсорбцию свинцовых и натриевосиликатных стекол /С.Г.Ковчур, С.Е.Савицкий, Я.В.Шкляр //Сб. науч. тр. /Витебский технол. ин-т легкой промышленности. - 1970. - Т.1. - С.156...158.
4. Ковчур С.Г., Савицкий С.Е. Применение некоторых редкоземельных элементов с целью получения светофильтров с заранее заданными оптическими характеристиками //Там же. - С.160...161.
5. Ковчур С.Г. Некоторые вопросы теории окрашивания //Промышленность Белоруссии. - 1971. - №4. - С.69...70.
6. Ковчур С.Г., Шкляр Я.В., Гайдук А.П. Окрашивание стекол в производстве //Промышленность Белоруссии. - 1971. - №7. - С.7.
7. Ковчур С.Г., Гайдук А.П. Влияние красителей на спектральное пропускание свинцовых и натриевокальциевосиликатных стекол //Стекло и керамика. - 1972. - №. - С.19...23.
8. Исследование влияния добавок Pb_2O_3 и Nd_2O_3 в сочетании с закисью никеля на кривые светопропускания некоторых силикатных стекол /С.Г.Ковчур, А.П.Гайдук, С.Е.Савицкий, Я.В.Шкляр //Журнал прикладной спектроскопии. - 1972. - Т.ХVII. - Вып.5. - С.923.
9. Спектрально-абсорбционные свойства празеодимовохромовых стекол /С.Г.Ковчур, А.П.Гайдук, В.В.Кузнецова, В.С.Хоменко //Журнал прикладной спектроскопии. - 1972. - Т.ХVII. - Вып.1. - С. 1024...1027.
10. Ковчур С.Г., Савицкий С.Е., Гайдук А.П. Влияние редкоземельных элементов в сочетании с CoO на спектрально-абсорбционные свойства стекол //Стекло и керамика. - 1972. - №12. - С.18...21.

11. Спектрально-абсорбционные характеристики празеодимовыхро-
мных и неодимовыхро-мных стекол /С.Г.Ковчур, А.П.Гайдук,
С.Е.Савицкий, В.В.Кузнецова //Легкая промышленность. -
Минск: Высшая школа, 1973. - С.196...202.
12. Исследование спектрально-абсорбционных свойств никелевых
стекол в присутствии ионов Pb^{2+} и Nd^{3+} /С.Г.Ковчур, С.Е.
Савицкий, А.П.Гайдук, З.Е.Ковчур //Там же. - С.202...210.
13. Ковчур С.Г., Гайдук А.П., Ковчур З.Е. Окрашивание некоторых
силикатных стекол соединениями ванадия //Там же. - С.214...
219.
14. Ковчур С.Г., Кузнецова В.В. Спектрально-абсорбционные свой-
ства празеодимовыхкобальтовых стекол в интервале частот
 $50000...5000\text{ см}^{-1}$ //Изв. АН СССР. Неорганические материалы. -
1973. - №6. - С.1082...1083.
15. Ковчур С.Г., Гайдук А.П. Исследование пороков при варке ма-
лосвинцовых стекол и их некоторые физико-термические свойст-
ва //Стекло: Сб. науч.трудов ГИС. - 1973. - №2. - С.80...83.
16. Химическое фрезерование /Ковчур С.Г., Кузьминов С.С., Лапин
А.М., Савицкий С.Е. - Минск: Высшая школа, 1973. - 232 с.
17. Ковчур С.Г., Кузьминов С.С., Лапин А.П. Влияние гидродинами-
ческих факторов на скорость химической полировки стекла в
ламинарном и турбулентном потоке //Стекло: Сб.науч.трудов
ГИС. - 1975. - №2. - С.51...58.
18. Ковчур С.Г., Ковчур З.Е., Гайдук А.П. Влияние продуктов уле-
тучивания хрустальной шихты на шамотные огнеупоры насадок
регенераторов //Стекло и керамика. - 1975. - №6. - С.13...15.
19. Ковчур С.Г., Гайдук А.П. Исследование влияния моторного топ-
лива на технологию и качество хрустального стекла //Стекло
и керамика. - 1975. - №7. - С.13...15.
20. Ковчур С.Г., Федорова В.А., Кузнецова В.В. Исследование
спектрально-абсорбционных свойств и спектров электронного
парамагнитного резонанса активированных F33 стекол /Журнал
прикладной спектроскопии. - 1977. - Т.ХХVII. - Вып.1. -
С.176.
21. А.с. 575479 (СССР). - Устройство для определения углов накл-
она /С.Г.Ковчур, С.Е.Савицкий. - Спубл. в Б.И., 1977, №37.
22. Ковчур С.Г. К вопросу о комплексном подходе к повышению эф-
фективности работы стекловаренных печей и улучшению качест-
ва стекла //Стекло, ситаллы и силикаты. - Минск: Высшая
школа, 1977. - Вып.6. - С.159...164.

23. Ковчур С.Г., Гайдук А.П. Поведение шамотных и хромомagneзитовых огнеупоров насадок регенераторов в процессе службы // Производство и исследование стекла и силикатных материалов. - Ярославль: Верхне-Волжское изд. - 1978. - №6. - С.163...167.
24. Ковчур С.Г., Кузьминов С.С., Лапин А.М. Основы технологии химического фрезерования. - Минск: Высшая школа, 1979. - 183 с.
25. Ковчур С.Г., Гайдук А.П., Ермоленко Н.Н. Синтез и исследование свойств малосвинцовых стекол в системе $\text{SiO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ // Новые неорганические стекла. - Рига, 1979. - С.27...29.
26. Ковчур С.Г. Спектрально-абсорбционные свойства титаново-неодимовых стекол // Стекло, ситаллы и силикаты. - Минск: Высшая школа, 1979. - вып.8. - С.54...60.
27. А.С. 699321 (СССР). - Устройство для определения углов наклона объекта /С.Г.Ковчур, Б.П.Купцов, С.Е.Савицкий, В.В.Коробов. - Обубл. в Б.И., 1979, №43.
28. Ковчур С.Г., Ермоленко Н.Н. Совершенствование процесса химической полировки свинцовокалиевосиликатных стекол // Стекольная промышленность. Науч.-техн.реф.сб. - М.: Стройиздат, 1981. - №10. - С.7...9.
29. Ковчур С.Г., Федорова В.А., Гайдук А.П. Использование редкоземельных элементов в производстве цветного стекла. - Минск: Высшая школа, 1982. - 169 с.
30. Ковчур С.Г. Некоторые вопросы спектральной абсорбции активированных стекол // Производство и исследование стекла и силикатных материалов: Сб.науч.тр. ГИС. - 1982. Вып.7. - С.95...98.
31. А.С. 1082863 (СССР). - Способ химического фрезерования деталей /С.Г.Ковчур, С.С.Кузьминов, А.М.Лапин. - Опубл. в Б.И., 1983, №36.
32. Kowczur S.G., Ermolenko N.N. Etude des caracteristiques d'absorption spectrale des verres colores par les ions des elements de terre rares // Deuxieme seminaire des sciences des materiaux. Resumes des communications. Republique Algerienne Democratique et Populaire, Constantine, 13...15, mai, 1987, p.99...101.

33. Kovtchour S.G., Fiodorova V.A. et Ermolenko N.N.
Etude de la structure des verres d'erbium au moyen de la
resonance paramagnetique electronique // Там же. p.102...103.
34. Ковчур С.Г., Федорова В.А., Ермоленко Н.Н. Исследование
спектрально-абсорбционных свойств силикатных стекол, окра-
шенных ионами редкоземельных элементов //Тез. докл. XI Все-
союзн. конф. "Применение колебательных спектров к исследова-
нию неорганических и координационных соединений". - Крас-
ноярск, - 1987. - С.67.
35. Ковчур С.Г., Федорова В.М. Исследование структуры эрбийсо-
держащих стекол методом ЭПР //Тез. докл. У Всесоюзн. совещ.
"Спектроскопия координационных соединений". - Краснодар. -
1988. - С.117...118.
36. Ковчур С.Г. Комплексная оценка и оптимизация цветовых ха-
рактеристик окрашенных стекол на ЭВМ //Тез. докл. УІ Всесо-
юзн. конф. "Математические методы в химии". - Новочеркасск.-
1989. - С.61...62.
37. Ковчур С.Г., Ермоленко А.Н. Исследование спектрально-аб-
сорбционных характеристик неодимовомарганцевых стекол //Тез.
докл. III Всесоюзн. совещ. "Состояние и перспективы развития
стекольного производства в светотехнической промышленности".-
Саранск, 1989. - С.151...152.
38. Ковчур С.Г., Федорова В.А., Шмуклер В.А. Исследование струк-
туры стекол, окрашенных редкоземельными элементами методом
ЭПР //Там же. - С.153...154.

II.10.89 г. Зак. 50. Тир. 100. Бесплатно.

"Ротапринт" и-та "Витебскгражданпроект"

Библиотека ВГТУ

