

Український державний хіміко-технологічний університет

На правах рукопису

Бабенко Тетяна Василівна

**УМОВИ СИНТЕЗУ І ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ
АВАНТЮРИНОВИХ СТЕКОЛ**

Спеціальність 05.17.11 - Технологія силікатних та
тугоплавких неметалевих матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового
ступеня кандидата технічних наук

Дніпропетровськ - 1995

007.6

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00373808 (Т)

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімічної технології в'язучих матеріалів Українського державного хіміко-технологічного університету

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор Щеглова Меланія Дмитрівна.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор Савін Лев Сергійович; кандидат технічних наук, с.н.с. Карасик Тетяна Леонідівна.

Провідна організація: Український державний інститут скла. Корпорація Укрбудматеріали, м. Костянтинівка.

Захист дисертації відбудеться "21" грудня 1995р. о "11⁰⁰" год. на засіданні спеціалізованої вченої ради К 03.05.04 в Українському державному хіміко-технологічному університеті за адресою: 320005, м. Дніпропетровськ, проспект Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці університету.

Автореферат розісланий "20" листопада 1995р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради  Н.Р. Молчанова

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Актуальність проблеми. Одним з перспективних класів штучних декоративно-художніх матеріалів є авантюринові стекла, які використовуються для заміни напівдорогоцінного каменя - авантюрина, що є особливо актуальним у зв'язку з відсутністю його родовищ на території України. Завдяки унікальному комплексу цінних декоративних, фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей, область використання даних матеріалів досить широка - від ювелірної до будівельної. При цьому штучним авантюринам може віддаватися перевага, оскільки вони мають значно ширшу кольорову гаму, ніж природний камінь.

Промислове виробництво авантюринових стекол в Україні представлено лише виробництвом хромового шлакового облицювального авантюринового скла будівельного призначення (декоративний марблін), що досить яскраво свідчить про стан наукових досліджень в даній галузі.

Зважаючи на вище згадане дослідження щодо розробки та впровадження у виробництво нових видів конкурентноздатних авантюринових стекол з високими декоративно-художніми характеристиками є достатньо актуальними і перспективними.

Мета роботи. Розробка складу та параметрів синтезу деяких видів авантюринових стекол з високими декоративно-художніми і фізико-хімічними властивостями.

Наукова новизна роботи:

- досліджені концентраційні залежності розчинності міді у хлоровплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ і визначена її оптимальна концентрація для одержання стійкого авантюринового ефекту;

- знайдено області авантюриноутворення у мідних лугосвинцевосилікатних стеклах;

- визначено залежності декоративно-художніх і фізико-хімічних властивостей мідних та хромових авантюринових стекол від їх хімічного складу в системах $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ та $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$;

- виявлена природа кристалічних фаз у мідних авантюринових стеклах;

- досліджено механізм та кінетика росту кристалів у мідних авантюринових стеклах;

- в'ясовано вплив різних добавок на процеси авантюриноутво-

рення у мідьвміщуючих стеклах;

- виявлена принципова можливість авантюриноутворення в натрійсвинцевосилікатних стеклах на основі металевого срібла;

- а'ясовано вплив умов зародження та росту кристалів на декоративно-художні властивості хромових авантюринових стекол.

Практична цінність роботи. Розроблено склади і технологічні параметри синтезу мідних та хромових авантюринових стекол з комплексом цінних фізико-хімічних і декоративно-художніх властивостей. Одержані матеріали витримали напівпромислові випробовування і показали доцільність їх використання як озераів у ювелірних виробках та у будівництві.

На захист виносяться наступні положення:

- область існування авантюринового скла у системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ практично не залежить від характеру введеного лужного оксиду і знаходиться у концентраційних межах: SiO_2 - 50.0-70.0 мас.%, PbO - 10.0-30.0 мас.%, R_2O - 10.0-20.0 мас.%;

- авантюриноутворюючою фазою у мідному авантюриновому склі є правильно ограничені пластинчаті кристали металевої міді;

- мідне авантюринове скло у процесі варки уявляє собою псевдодвокомпонентну систему "мідь-склорозплав", в якій мідь знаходиться у вигляді емульсії мікрокраплин, утворення яких обумовлено зниженням поверхневої енергії на межі розділу фаз;

- зниження поверхневої енергії на межі розділу "мідь-склорозплав" обумовлено хімічною адсорбцією оксида заліза (II);

- ріст кристалів міді здійснюється шляхом коалесценції;

- існує принципова можливість синтезу авантюринового скла на основі срібла;

- в хромовому авантюриновому склі розширення кольорової гами мерехтіння може бути досягнуто за рахунок явища інтерференції у тонких пластинчатих кристалах есколаїту, утворення та ріст котрих обумовлюється умовами варки і термообробки.

Апробація роботи. За матеріалами дисертації є 12 публікацій, в тому числі дві статті.

Результати роботи доповідались і були обговорені на нараді щодо силікатних матеріалів "СІЛСТРОМ - 92" (Москва, 1993р.), міжнародній науково-технічній конференції "Технологія та якість скла" (Костянтинівка, 1993р.), міжнародній конференції "Ресурси

енергозберігаючі технології силікатів" (Белгород, 1993р.), III-й міжнародній науковій конференції "Матеріали для будівельних конструкцій" (Дніпропетровськ, 1994р.), Всеросійській нараді "Наука і технологія силікатних матеріалів в сучасних умовах ринкової економіки" (Москва, 1995р.), міжнародній конференції "Ресурс- і енергозберігаючі технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій" (Белгород, 1995р.) .

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 6 розділів основного тексту, висновків, списку літератури (173 назви) та 3-х додатків. Робота викладена на 167 сторінках машинописного тексту, до якого входить 14 таблиць, 41 малюнок.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі та огляді літератури дається аналіз стану питання в області досліджень і синтезу матеріалів з авантюриновим ефектом. Викладені і проаналізовані літературні дані про склад і вміст компонентів у відомих авантюринових стеклах, розглянуто сировинні матеріали і технологічні режими для їх одержання. Висвітлені загальні закономірності зародження і росту кристалів в неорганічних рідинах, розплавах та стеклах, а також існуючі уявлення про механізми авантюриноутворення. Приведено наявні знання про природу кристалічних фаз, викликаючих виникнення авантюринового ефекту.

Основні методи досліджень

Фізико-хімічні властивості дослідних стекол та склокристалічних матеріалів визначались за загальноприйнятими у технологіях скла та ситалів методиками.

Деференційно-термічний аналіз (ДТА) виконували на дериватографі "Q-1500D" системи Paulik, Paulik, Erdey.

Петрографічні дослідження і мікрофотоанімання шліфів та аншліфів зразків матеріалів проводились на оптичному мікроскопі NU-2.

Електронномікроскопічні дослідження проводили на растровому електронному мікроскопі "POM-200".

Вміст міді, розчиненої в дослідних стеклах, визначали на атомно-адсорбційному спектрофотометрі "Сатурн-1".

Рентгенофазовий аналіз виконувався на дифрактометрі

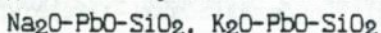
"ДРОН-3" з мідним антикатодом, для ідентифікації кристалічних фаз використовувалась картотека ASTM.

Вивчення розподілу концентрацій елементів в розрізі зразків дослідних матеріалів проводилось на рентгенівському мікроаналізаторі "MS-46" фірми "Сamesa" за умов прискорюючого напруження 20 кВ і струмі зонду 25 мА, методом лінійного сканування.

Спектри зразків дослідних стекол у інфрачервоному діапазоні знімали на спектрофотометрі "Spekord-75-IR".

При побудові діаграм типу "склад-властивість", використовували симплекс решічаті та симплекс-центроїдні плани. Для з'ясування залежностей "режим-властивість" застосовувалось факторне планування експерименту.

Термодинамічний аналіз процесів, що протікають в умовах синтезу мідних авантюринових стекол в системах



Проведений термодинамічний аналіз ймовірності протікання окислювально-відновних процесів під час синтезу лугосвинцевосилікатних мідьвміщуючих стекол показав, що для їх одержання необхідно або проведення варки у відновлюючій атмосфері, або добавка в шихту відновників, що технологічно простіше. Аналіз літературних даних виявив доцільність використання металевого заліза, як відновника для синтезу мідних авантюринів.

Під час розгляду можливих шляхів протікання процесів відновлення міді з її оксидів CuO та Cu_2O виявлено, що в якості продуктів реакцій найбільш термодинамічно ймовірним є утворення елементарної міді і оксиду заліза (II). Найбільшому від'ємному значенню енергії Гіббса відповідає реакція:



Розрахунки також показали, що отриманий оксид заліза (II) може вступати в реакцію з Cu_2O та CuO , утворюючи ферит міді - CuFeO_2 .

З'ясування концентраційних меж існування авантюринового ефекту

Відсутність у літературних джерелах систематичних даних про межі розчинності міді в стеклах лугосвинцевосилікатних систем вимагала їх вивчення поряд з визначенням вмісту міді, в умовах

якого стає можливим одержання авантюринового ефекту. Дослідження проводились на стеклах еквімолярного складу: $K_2O-18.0$, $PbO-19.0$, $SiO_2-63.0$ мас.%. (евтектика за Геллером і Бантингом) та $Na_2O-12.63$, $PbO-20.25$, $SiO_2 - 67.12$ мас.%. Мідь до складу шихт вводилася за рахунок Cu_2O у мольному співвідношенні з залізом $Cu_2O:Fe = 1:1$. Максимальна температура варки стекол тут і в подальших дослідженнях складала $1450^{\circ}C$, а термін - 1.5 години, після чого стекла інерційно охолоджували разом з піщю.

Регресійним аналізом одержаних експериментальних даних залежності між вмістом міді в шихті і в одержаних лугосвинцевосилікатних стеклах встановлено, що при вмісті міді у шихті в межах 0.0 - 8.0 мас.% її розчинність в модельних стеклах підпорядкована параболічному закону (коефіцієнт кореляції 0.95).

Подальше підвищення вмісту міді в шихті до 12.0 мас.% практично не призводить до зміни її концентрації в стеклах.

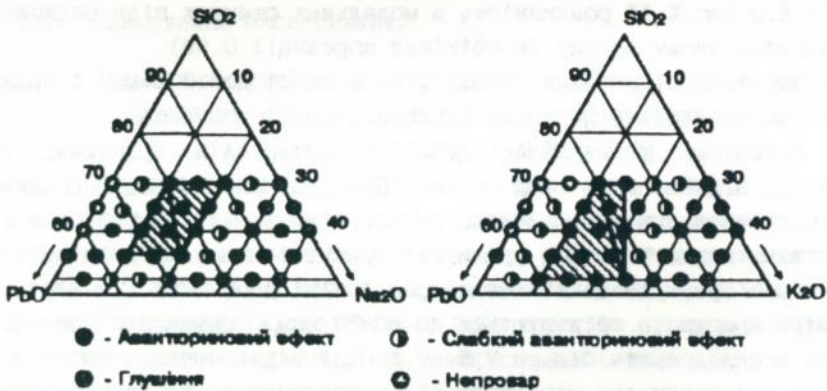
Визначено, що характер одержаних матеріалів практично не залежить від базового складу скла. Процеси кристалізації починають протікати при мінімальному вмісті міді в шихті 0.5-1.0 ат.%. Кристали являють собою правильні трикутні пластини розміром до 0.5 мм. При підвищенні концентрації міді до 6.0 ат.%, лінійні розміри кристалів збільшуються до 50-70 мм. Однак під час введення в склад шихти більше 7.5 ат.% міді відзначається зміна габітусу авантюринових кристалів від пластинчатого до призматичного, відповідно зменшується відбивча поверхня кристалів, що погіршує декоративно-художній ефект. Найкраще виражений авантюриновий ефект відзначено при введенні в шихту 4.0-7.5 ат.% міді, що відповідає 2.27-4.58 мол.% Cu_2O .

Розробка та оптимізація складу мідних авантюринових стекол

На основі літературного аналізу фізико-хімічних властивостей стекол в дослідних системах для вивчення авантюриноутворення були обрані такі області складу базових стекол: $R_2O - 0.0-30.0$; $PbO - 0.0-40.0$; $SiO_2 - 50.0-70.0$ (мас.%). Вміст Cu_2O та Fe в стеклах фіксували на рівні 3 мол.% кожного.

Експериментально встановлено існування в обох системах поширених областей авантюриноутворення, межі яких практично не залежать від характеру використаного лужного оксиду (мал.1).

Постановка експерименту з метою вивчення фізико-хімічних властивостей і встановлення оптимального складу мідних авантюринових стекол проводилась на основі даних, одержаних під час вивчення областей авантюриноутворення. Експериментальний план складено згідно з неповною кубічною моделлю симплекс-решетчатого плану Шеффе для трикомпонентної системи. Межі варіювання компонентів складали відповідно: для калійвміщуючих стекол K_2O - 10.0-25.0, PbO - 15.0-40.0, SiO_2 - 50.0-70.0; і для натрійвміщуючих стекол Na_2O - 10.0-20.0, PbO - 10.0-35.0, SiO_2 - 55.0-70.0 мас. % (мал. 1).



Мал. 1. Области авантюриноутворення в лугосвинцевосилікатних стеклах (мас. %).

На основі одержаних експериментальних даних виконано розрахунок поліноміальних рівнянь регресії типу "склад-властивість", проведений статистичний аналіз ствердив їх адекватність. Аналіз одержаних залежностей показав, що фізико-хімічні властивості дослідних стекол (водостійкість, температура початку розм'ягчення, температурний коефіцієнт лінійного розширення) практично лінійно залежать від співвідношення між оксидами $R_2O:PbO:SiO_2$. Залежність показника преломлення від складу скла носить більш складний характер, що, враховуючи дані ІЧ-спектроскопії, може бути пов'язано з координаційним переходом іонів Pb^{2+} в шестерну координацію і виникненням направленою ковалентного зв'язку з тетраедрами $[SiO_4]^{4-}$, який підвищує ступінь зв'язності кремній-

кисневого каркасу скла.

Визначено, що декоративно-художні властивості дослідних стекол (розмір та кількість кристалів) визначаються переважно основністю склорозплавів.

Термографічний аналіз зразків дослідних стекол показав, що процеси кристалізації, які відбуваються в областях натрій і кальційсвинцевосилікатних систем, що вивчаються, носять близький характер. Відзначений на термограмах, в температурному інтервалі 640-800°C слабкий ефект пов'язаний з кристалізацією мідьмістучої фази.

Комплекс модельних фізико-хімічних властивостей, прийнятий за параметр оптимізації у вигляді узагальненої функції бажаності Харрінгтона (D) задавали, виходячи з загальних вимог до декоративно-художніх матеріалів (розміру кристалів, водостійкості). Встановлено, що максимальною бажаністю ($D_{\max}=0.701$) володіють стекла натрійсвинцевосилікатної системи, в якій оптимальною є область, обмежена вмістом основних компонентів (мас. %): Na_2O - 13.0-20.0; PbO - 10.0-17.0; SiO_2 - 67.0-70.0. Подальші дослідження проводились на натрійсвинцевосилікатному склі, розташованому в оптимальній області.

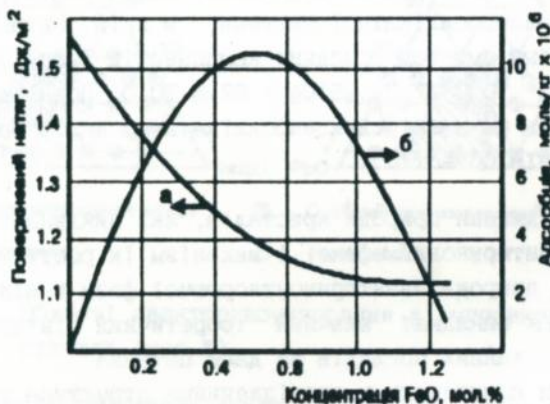
Дослідження природи кристалів, які викликають авантюриновий ефект, і механізм їх росту

З'ясування природи авантюриноутворюючої фази в мідних авантюринових стеклах викликає значний теоретичний інтерес через відсутність одностайних поглядів на дане питання.

Проведеними комплексними дослідженнями структури та складу стекол і окремо виділених кристалів встановлено, що авантюриновий ефект в дослідних мідних авантюринових стеклах обумовлений виділенням тільки однієї кристалічної фази - елементарної міді у вигляді пластинчатих трикутних та шестигранних кристалів.

Дослідженнями мікроструктури зразків одержаних стекол встановлено, що в усьому діапазоні варки та наступної термообробки вони являють собою псевдодвокомпонентну систему. Вище точки плавлення міді - це розплав міді-склорозплав, а нижче - це емульсія мікрокристалів міді в склі. Аналіз одержаних результатів дозволив зробити висновок, що мікрократлини міді утворюються шляхом самоемульгування внаслідок значного зменшення міжфазної

енергії гетерогенної системи "мідь-скло". В досліджуваному випадку таке зменшення можна пояснити впливом поверхнево-активних речовин, якими можуть бути оксиди заліза. В процесі вивчення їх впливу на поверхневий натяг на межі мідь-розплав встановлено, що поверхнево-активні властивості має оксид заліза (II), який при вмісті в склі більше 1 мол.% зменшує крайовий кут змочування твердої міді дослідним склом, а відповідно і міжфазну енергію (мал.2). Розрахунок енергії адсорбції FeO на поверхні елементарної міді в дослідних склорозплавах ($\Delta G^0 \approx 56$ кДж/моль), дозволив зробити висновок, що зниження міжфазної енергії системи обумовлено протіканням процесу хімічної адсорбції оксиду заліза (II) на поверхні мікрокрапель елементарної міді.



Мал.2. Залежність крайового кута змочування "мідь-розплав скла" від концентрації FeO (а) та ізотерна адсорбції (б).

Експериментальне вивчення кінетики зародження та росту кристалів міді показало, що кількість кристалів, які виділяються, визначається температурою ізотерічної витримки. Утворення добре видимої авантюринової структури (з розміром кристалів більше 20 мкм.) відбувається протягом перших 10 хвилин витримки. Встановлено, що оптимальні умови для одержання максимального авантюринового ефекту знаходяться в температурно-часових межах: $t = 700-740^{\circ}\text{C}$; $\tau = 40-80$ хвилин.

Вивчення будови стеклок показало, що авантюриноутворення в дослідних стеклах відноситься до процесів вторинного росту крис-

талів. При цьому, встановлено, що масопереніс елементарної міді в стеклорозплавах здійснюється її мікрокраплями.

Теоретична оцінка вторинного росту авантюринових кристалів була проведена для випадку росту пластинчатих кристалів за рівнянням Лівшиця-Слезова зв'язуючого їх розміри $\langle R \times R \times r \rangle$ з часом перекристалізації $\langle t \rangle$.

$$t = \frac{9kT\langle R \rangle^2\langle r \rangle}{8D\Omega^2C_0\alpha}$$

де: $C_0 \approx 2.1 \times 10^{12} (\text{см}^3)^{-1}$, середня концентрація дифундуючих частинок в розплаві; $D \approx 7 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, коефіцієнт об'ємної дифузії речовини в розплаві, яка кристалізується; $\Omega = 4.2 \times 10^{-15} \text{ см}^3$, удільний об'єм на одну частинку дифундуючої речовини в розплаві; $\alpha \approx 0.1 \text{ ерг/см}^2$, вільна енергія поверхні розділу кристал-середовище; $k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ ерг/К}$, константа Больцмана; $T = 1013 \text{ К}$, температура; $R = 0.01 \text{ см}$, ширина кристала; $r = 0.0001 \text{ см}$, товщина кристала.

$$t = \frac{9 \cdot 1.38 \times 10^{-16} \cdot 1013 \cdot 0.01^2 \cdot 0.0001}{8 \cdot 7 \times 10^{-8} \cdot (4.2 \times 10^{-15})^2 \cdot 2.1 \times 10^{12} \cdot 0.1} = 6000 \text{ сек.} \approx 1.6 \text{ ч.}$$

Порівняння даних, котрі одержані експериментальним шляхом із розрахунковими, показало, що вони повністю узгоджуються.

Таким чином, в результаті всебічного вивчення механізму авантюриноутворення в мідних авантюринових стеклах можна констатувати, що він складається із наступних етапів:

- плавлення компонентів шихти, яке супроводжується відновленням Cu_2O до елементарної міді за рахунок окислення заліза до FeO ;

- варки і освітлення склорозплаву, під час яких відбувається утворення емульсії елементарної міді;

- охолодження скла, в процесі якого відбувається збільшення мікрокрапель міді, за рахунок їх рекристалізації;

- за умов досягнення інтервала температур авантюриноутворення підвищення міжфазної енергії робить термодинамічно вигідним існування кристалів міді значних розмірів, ріст яких обумовлений протіканням процесів рекристалізації. Пластинчатий габітус кристалів обумовлюється відмінністю в поверхневих енергіях граней, розташованих у різних кристалографічних напрямках.

Дослідження впливу добавок на процеси авантюриноутворення в мідьвміщуючих стеклах

Проведені дослідження були націлені на пошук оксидів, що знижують міжфазну енергію системи мідь-склорозплав і тим самим впливають на процеси розчинення і подальшої кристалізації міді в дослідних стеклах. Як добавки використовували оксиди: FeO , Fe_2O_3 , CaO , MgO , CoO , NiO , ZrO_2 , TiO_2 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , SnO , MnO , Mn_2O_3 , V_2O_5 , Ce_2O_3 в кількості від 0.5 до 5.0 мас.%.

Експериментально встановлено, що за виключенням FeO , жоден з вищегаданих оксидів, не має поверхневої активності в розглянутому діапазоні концентрацій. Додатковими дослідженнями з метою вивчення впливу FeO на процеси, які відбуваються у мідьвміщуючих стеклах встановлено:

- оксид заліза (II) різко підвищує "розчинність" елементарної міді в склі за умови його вмісту більше 0.5 мол.%;
- при концентрації FeO 3.0 мол.% забезпечується виникнення стійкого авантюринового ефекту;
- підвищення вмісту FeO понад 4.0 мол.% в розплаві скла викликає зміну габітусу кристалів, що виділяються від правильно обмежених тригональних та гексагональних пластин до скелетних та дендритних утворень.

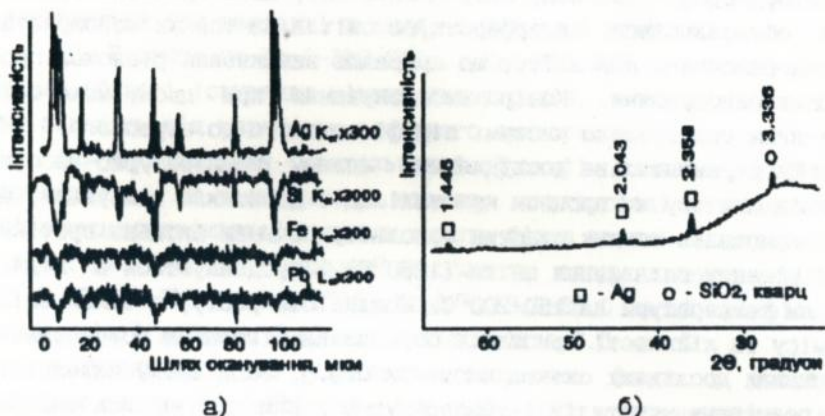
Дослідження можливості синтезу авантюринових стекол на основі срібла

Зважаючи на результати досліджень авантюриноутворення в мідних лугосвинцевосилікатних стеклах, виникає теоретичний інтерес, наскільки протікання зазначених процесів характерне для псевдодвохкомпонентних систем типу "метал-скло" і, зокрема, системи "срібло-склорозплав".

Дослідження проводились на базі натрійсвинцевосилікатного скла, склад якого визначено оптимальним для синтезу мідних авантюринових стекол. Вміст срібла, яке вводили до складу модельних стекол за рахунок Ag_2O фіксувався на рівні 3.0 мол.%. Як відновник використовувалось металеве залізо при співвідношенні $\text{Ag}_2\text{O}:\text{Fe} = 1:1$ мол. Термообробку проводили за режимом, аналогічним використовуваному при синтезі мідних авантюринових стекол.

Одержані стекла забарвлені в темні синьо-зелені тони з невеликими сріблястими блискітками. Оптична мікроскопія зразків

дослідних стекол показала, що в них спостерігаються правильно ограничені гексагональні та тригональні пластинчаті кристали розміром 10-15 нм і товщиною до 3 нм. Рентгенофазовим та рентгенівським мікроаналізами зразків дослідних стекол (мал. 3) встановлено, що кристали, котрі виділяються складаються з елементарного срібла.



Мал.3. Криві поелементного розподілу (а) і дифрактограма (б) дослідного срібного авантюринового скла

Таким чином, експериментальними дослідженнями встановлена принципова можливість одержання авантюринового ефекту на основі елементарного срібла. Відмінність срібних авантюринів від їх мідних аналогів полягає лише в розмірі кристалів, що виділяються, які приблизно в 5-10 разів менші. Враховуючи те, що даний вид авантюринового скла внаслідок дороговизни не має практичної цінності, оптимізація складу і режимів термообробки, з метою підвищення якості авантюринового ефекту, не проводилась.

Вивчення впливу умов синтезу на декоративно-художні властивості хромових авантюринових стекол в системі
 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Одним із параметрів, який значно погіршує авантюриновий ефект в хромових стеклах, є його монохромність, зумовлена виділенням призматичних кристалів і кристалічних пакетів великої товщини при інтенсивному забарвленні стекломатриці в насичені

темно-зелені тони.

Пошук складів хромових авантюринових стекол, проведений з метою покращення їх декоративно-художніх властивостей, проводився в області: V_2O_5 - 0-30.0, CaO - 16.0-34.0, Cr_2O_3 - 1.8-4.4, Fe_2O_3 - 2.0-5.0 мас.%. Аналіз отриманих результатів показав, що частині системи, яка досліджувалася, спостерігається область складу стекол (CaO - 15.8 - 33.6; Cr_2O_3 - 2.2-3.0; Fe_2O_3 - 2.0-3.0; V_2O_5 - 0.0-3.0; SiO_2 - 53.8-59), авантюриновий ефект в яких обумовлюється інтерференцією світла на тонких монокристалічних пластинках есколаїту, що зумовлює виникнення різнокольорового виблискування. Колір виблискування при цьому може бути будь-яким спектрально чистим: від фіолетового до червоного.

Експериментальне дослідження впливу температурно-часових режимів синтезу на процеси кристалізації дозволило з'ясувати, що ріст кристалів тонких пластин есколаїту починає активно протікати з моменту оплавлення шихти (1250°C) і продовжується з підвищенням температури на $150-200^\circ\text{C}$. Можливість росту, а також зміна розміру та кількості кристалів обумовлена кінетикою розчинення в розплавах дослідних стекол частинок Cr_2O_3 . При цьому залежність між розмірами кристалів і температурою варки скла носить екстремальний характер з максимумом в температурному інтервалі $1420-1460^\circ\text{C}$.

Визначено, що оптимальними для одержання поліхромного авантюринового ефекту є такі температурно-часові умови варки: $t=1420-1460^\circ\text{C}$, $\tau=60-80$ хвилин і наступної ізотермічної витримки $t=1260-1280^\circ\text{C}$, $\tau=40-60$ хвилин.

Напівпромислові випробування одержаних в лабораторних умовах авантюринових стекол проводились на базі експериментального цеху Українського Державного Інституту скла. Стекла варили в шмотних горщиках, в окислювальній атмосфері. Максимальна температура варки дорівнювала 1450°C .

Проведені випробування одержаних стекол в об'єднанні "Кварцсамоцвіти" та на Львівському державному ювелірному заводі показали, що вони мають високі фізико-хімічні та декоративно-художні характеристики і були рекомендовані для впровадження у виробництво.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що залежність між вмістом міді в шихті і її вмістом в дослідних лугосвинцевосилікатних стеклах носить параболічний характер. Визначено, що уже при мінімальних концентраціях міді в шихті - 0.5-1.0 ат. % відбуваються процеси кристалізації останньої у вигляді правильних трикутних пластинчатих кристалів. Найбільш яскраво виражений авантюриновий ефект спостерігається при введенні в шихту 4-7.5 ат. % міді.

2. В системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ встановлені обширні області існування мідних авантюринів, межі яких практично не залежать від характеру введеного лужного оксиду.

3. Використання узагальненої функції бажаності дозволило встановити, що авантюринові стекла, синтезовані на основі натрійсвинцевосилікатної системи, мають більш високі експлуатаційні характеристики. Оптимальною є область складу стекел: SiO_2 - 67.0-70.0; PbO - 10.0-17.0; Na_2O - 13.0-20.0 мас. % при фіксованому вмісті добавок Cu_2O та Fe відповідно 3.0 мол. %

4. Визначено, що авантюриноутворюючою фазою в дослідних стеклах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ і $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ є елементарна мідь.

5. Систематичними дослідженнями модельних мідьвміщуючих стекел доведено, що в усьому діапазоні температур варки та наступної термообробки вони уявляють собою псевдодвокомпонентну систему. Вище точки плавлення міді (1083°C) - це розплав стекла-розплав міді, в якому остання знаходиться у вигляді вавісі мікрочапель, а нижче 1083°C - це, відповідно, вавісі мікрочапель міді в лугосвинцевосилікатному стеклорозплаві.

6. Утворення мікрочапель елементарної міді обумовлене процесом самоемулгування, рушійною силою якого є хемосорбція оксиду заліза (II), котра спричиняє різке зниження поверхневого натягу на межі розділу фаз.

7. Ріст авантюринових кристалів міді здійснюється шляхом коалесценції малих крапель в утворення більшого розміру з подальшим розвитком в правильні пластинчаті кристали.

8. Вивчення кінетики зародження і росту авантюриноутворюючих кристалів дозволило визначити оптимальні параметри істотермічної витримки для одержання максимального авантюринового ефекту, які знаходяться в межах: температура - $740-700^\circ\text{C}$ і час 40-80

хвилини.

9. Встановлено, що залежно від концентрації FeO в розплаві скла змінюється габітус кристалів: від правильно огранених пластин до скелетних і дендритних утворень.

10. Встановлено принципову можливість синтезу авантюринових стекол на основі срібла. Одержані результати дозволяють зробити висновок, що відмінність одержаних срібних авантюринів від мідних полягає лише в розмірі кристалів, які при аналогічних режимах термообробки приблизно в 3-5 разів менші.

11. В хромвміщуючих стеклах системи $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$, ріст райдужних авантюринових кристалів есколаїту активно протікає, починаючи з моменту оплавлення шихти і в процесі подальшого підвищення температури склорозплава на 150-200°C. Кількість і розміри кристалів, що виділяються, істотно залежить від температури і часу варки.

12. Розроблені авантюринові стекла пройшли успішні випробування в Українському Державному Інституті скла, АО "Кварцсамоцвіти", Львівському державному ювеліроному заводі, де показали високі фізико-хімічні та декоративно-художні властивості і були рекомендовані для впровадження в виробництво.

Основні положення дисертації опубліковані в таких роботах:

1. Офіційний бюлетень "Промислова власність" N7, 1994. Авантюринове скло. N 93005215. Бабенко Т.В., Щеглова М.Д., Положай С.Г., Коледа В.В.
2. Щеглова М.Д., Бабенко Т.В., Положай С.Г. Использование методов математического планирования эксперимента для разработки и оптимизации составов хромовых авантюриновых стекол. - Киев, 1994. - 9 с. - Деп. в ВИНТИ 25.01.94, N146 - УК94.
3. Бабенко Т.В., Щеглова М.Д. Положай С.Г. Изучение процессов растворения и кристаллизации в медьсодержащих стеклах $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ системы. - Киев, 1994. - 5с. Деп. в ВИНТИ 03.10.1994, N 1961-УК-94.
4. Авантюриновое стекло с высокими декоративными характеристиками. /Бабенко Т.В., Щеглова М.Д., Положай С.Г., Коледа В.В. // Тез. докл. совещания по силикатным строительным материалам "СИЛСТРОМ - 92" - Москва, 1993, с.18.

5. Хромовое авантюриновое стекло с радужным мерцанием кристаллической фазы. /Бабенко Т.В., Щеглова М.Д., Положай С.Г., Коледа В.В. // Тез. докл. Международной конференции "Ресурсо- и энергосберегающие технологии силикатов". - Белгород, 1993, ч.1. - с. 109.
6. Самонаводящиеся медные рубиновые стекла / Бабенко Т.В., Щеглова М.Д., Положай С.Г., Коледа В.В. // Тез. докл. Международной конференции. "Ресурсо- и энергосберегающие технологии силикатов". - Белгород, 1993, ч.1. - с. 113.
7. Исследование процессов кристаллизации и авантюринообразования в кальцийборосиликатных хромсодержащих стеклах. /Бабенко Т.В., Щеглова М.Д., Положай С.Г. // Тез. докл. Международной научно-технической конференции "Технология и качество стекла" - Константиновка, 1993. - с.58.
8. К вопросу о получении авантюриновых глазурей. /Бабенко Т.В., Щеглова М.Д., Положай С.Г. // Тез. докл. Международной научно-технической конференции "Технология и качество стекла" - Константиновка, 1993 - с.70.
9. Облицовочные материалы на основе медьсодержащих стекол. / Т.В. Бабенко, М.Д. Щеглова, С.Г. Положай. // Тез. докл. III-й Международной научной конференции "Материалы для строительных конструкций". - Днепропетровск, 1994.- с. 27.
10. Области получения и свойства медных авантюриновых стекол в системах $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$. / Бабенко Т.В., Щеглова М.Д., Положай С.Г., Свистун В.М. // Тез. докл. Всеросс. совещ. " Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики". - Москва, 1995. - с. 183.
11. Исследование механизма авантюринообразования в щелочесвинцовосиликатных медьсодержащих стеклах./ Бабенко Т.В., Щеглова М.Д., Положай С.Г., Свистун В.М. // Тез. докл. Всеросс. совещ. "Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики". - Москва, 1995. - с. 184.
12. Исследование возможности синтеза авантюриновых стекол на основе серебра./ Положай С.Г., Щеглова М.Д., Бабенко Т.В., Свистун В.М.// Тез. докл. Международной конференции "Ресурсо и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций". - Белгород, 1995, Ч.1.-с.124.

Бабенко Татьяна Васильевна. Условия синтеза и свойства некоторых авантюриновых стекол. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11. - технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов: Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, 1995. Защищается 12 научных работ.

Изучен механизм авантюринообразования в медных авантюриновых стеклах систем $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\text{-PbO-SiO}_2$ и хромовых авантюриновых стеклах системы $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Разработаны практические составы и параметры синтеза стекол с высокими декоративно-художественными и физико-химическими свойствами. Показана принципиальная возможность синтеза авантюриновых стекол на основе металлического серебра.

Babenko T.V. Synthesis conditions and properties of some of aventurine glasses.

Candidate of engineering dissertation on specialization 05.17.11- technology of hard-melting and silicate nonmetallic materials. State Chemical Technology University of Ukraine. Dnepropetrovsk, 1995. 12 scientific works are defending.

The aventurine-forming mechanism in the copper aventurine glasses of $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\text{-PbO-SiO}_2$ systems and chromium aventurine glasses of $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems were studied. The practical compositions of glasses with high decorative and physico-chemical properties and their synthesis parameters were developed. The principal possibility of silver aventurine glasses synthesis was showed.

Ключові слова: авантюриноутворення, адсорбція, коалесценція, кристалізація, поліхромність, скло авантюринове мідне, скло авантюринове хромове.

М. Коп

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Доп.зак.№14, тир.100 экз. 60x84 1/16, усл.п.л. 1,0, 17.11.95г.

Днепропетровск, типогр.ДЗМО

28706.0

