

УДК 666.11

## СТЕКЛА С ПОВЫШЕННЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ДЛЯ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Ю. Г. Павлюкевич, Л. Ф. Папко

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

Стеклянные дисперсные наполнители, применяемые в дорожном строительстве в качестве световозвращающих элементов дорожной разметки автомобильных дорог, при производстве светоотражающих дорожных знаков, должны иметь сферическую форму при диаметре шариков 100–1000 мкм. Коэффициент световозвращения дорожной разметки возрастает с ростом показателя преломления стеклошариков. В связи с этим актуальным является разработка стекол для дисперсных наполнителей с повышенным коэффициентом преломления.

Основное применение стекла с повышенным показателем преломления находят в оптическом материаловедении. К типам и маркам стекол с показателем преломления, составляющим свыше 1,6, относятся флинты и тяжелые флинты, полученные на основе системы  $K_2O-PbO-SiO_2$ , баритовые флинты, которые синтезируют на основе системы  $K_2O-BaO-ZnO-PbO-SiO_2$ , сверхтяжелые кроны, полученные на основе системы  $BaO(ZnO)-La_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ . Наибольший вклад в величину показателя преломления стекол вносят такие компоненты, как  $BaO$ ,  $CdO$ ,  $PbO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Y_2O_3$ ,  $WO_3$  [1].

Применение дорогостоящих соединений лантана, ниобия, гадолиния, иттрия оправдано при получении оптических стекол специального назначения; соединения свинца и кадмия как чрезвычайно опасные и высокоопасные в современном материаловедении применяются крайне ограниченно. Ряд компонентов, таких как  $ZrO_2$ ,  $WO_3$ , оксиды редкоземельных элементов, существенно повышают вязкость стеклорасплава, поэтому вводятся в ограниченном количестве для корректировки показателя преломления.

В связи с этим синтез стекол с высоким показателем преломления проводился нами на основе малокремнеземистых боросиликатных стекол системы  $BaO-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$ . Варка стекол проводилась в электрической печи при температуре  $1250 \pm 10^\circ C$ .

Желтый оттенок стекол с повышенным содержанием оксида титана в присутствии примесного оксида железа связан с образованием ряда хромофорных железотитанатных комплексов, поглощающая способность которых усиливается в ряду  $Ti^{4+}-O-Fe^{3+} \rightarrow Ti^{3+}-O-Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+}-O-Fe^{2+}$  [2].

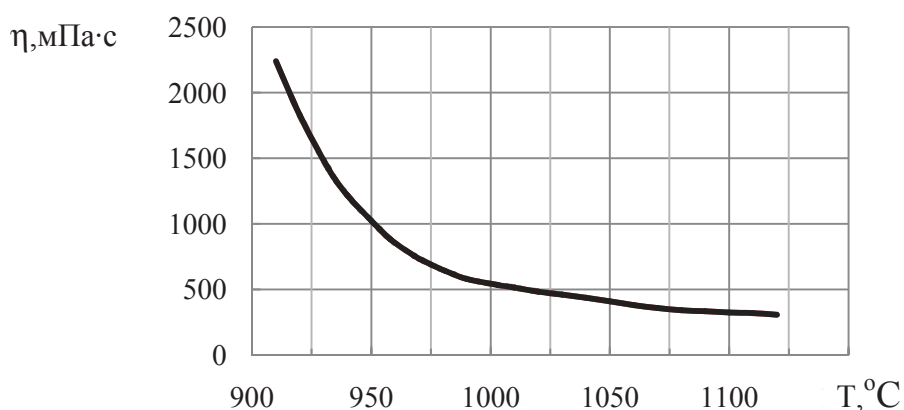
При окислительном потенциале шихты и газовой среды происходит переход  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , а  $\text{Ti}^{4+}$  не переходит в окрашивающую форму  $\text{Ti}^{3+}$ . Результаты экспериментальных варок стекол показали, что для получения бесцветных титансодержащих стекол при содержании  $\text{TiO}_2$  до 40 мол.% необходимо использовать сырьевые материалы с минимальным содержанием оксида железа, в частности кварцевый песок марок ООВС и ОВС, и повысить окислительный потенциал стекломассы за счет введения в состав шихты азотнокислого бария либо азотнокислого кальция. В отсутствие окислителей в составе шихты наличие в стекле  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в количестве 0,01–0,02 мас.% может вызвать окрашивание стекла. Кроме этого,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  являются осветлителями при варке легкоплавких стекол.

Кристаллизационная способность опытных стекол, определяемая методом градиентной термообработки в электропечи, возрастает с ростом содержания  $\text{TiO}_2$ , который является инициатором кристаллизации в ситалловых стеклах, и в меньшей степени – с ростом содержания модификатора  $\text{BaO}$ . Верхняя температура кристаллизации опытных стекол находится в пределах 950–1050 °С. Соответственно рекомендуемая температура выработки стеклошариков превышает 1000 °С.

Показатель преломления опытных стекол, определяемый иммерсионным методом, находится в пределах 1,72–1,88 и в наибольшей мере возрастает с ростом содержания оксида титана. Однако в связи с высокой склонностью к кристаллизации стекол с высоким содержанием  $\text{TiO}_2$  его содержание ограничено 30 мол.%.

Химическая стойкость стекол определялась по отношению к реагентам, которые согласно ГОСТ Р 53173-2008 используются для оценки устойчивости стеклошариков, применяемых в качестве световозвращающих элементов дорожной разметки. Качество поверхности оценивалось визуально под микроскопом после обработки следующими реагентами: дистиллированной водой при кипячении в течение 120 мин; 5 %-ным раствором  $\text{HCl}$  при обработке в течение 300 с; 3 %-ным раствором  $\text{NaOH}$  при обработке в течение 300 с; 3 %-ным раствором  $\text{NaCl}$  при обработке в течение 300 с. Установлено, что образцы стекол с содержанием  $\text{BaO}$  35–45 мол.% неустойчивы к воздействию воды и раствора соляной кислоты.

По совокупности технологических и физико-химических свойств выбран оптимальный состав стекла для получения дисперсных наполнителей. Для определения температурных параметров получения стеклошариков проведено исследование высокотемпературной вязкости стеклорасплава на высокотемпературном вискозиметре модели Orton RSV-1600 (рисунок).



**Рисунок – Температурная зависимость вязкости расплава стекла оптимального состава**

Характерной особенностью реологических свойств низкокремнеземистых стекол системы  $\text{BaO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  являются низкие показатели вязкости при температуре свыше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , составляющие менее  $0,5\text{ Па}\cdot\text{с}$ , и резкий рост вязкости при охлаждении до температуры стеклования. Температура стеклования опытных стекол определена с помощью дилатометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch» при регистрации дилатометрических кривых и составляет  $556\text{--}602\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для формования стеклошариков из стекла с высоким показателем преломления использован центробежный способ формования при струйном питании стекломассой [3]. Высокая скорость твердения данного стекла требует существенного изменения режимов формования стеклошариков в сравнении с натрийкальцийсиликатным стеклом.

Таким образом, разработанное стекло по эксплуатационным характеристикам может быть использовано для получения световозвращающих элементов разметки автомобильных дорог с повышенным коэффициентом световозвращения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Немилов, С.В. Оптическое материаловедение. Оптические стекла / С.В. Немилов. – С.-Петербург.: НИУ ИТМО, 2011. – 175 с.
2. Ходаковская, Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов / Р.Я. Ходаковская. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
3. Павлюкевич, Ю.Г. Получение стеклянных дисперсных наполнителей / Ю.Г. Павлюкевич, Л.Ф. Папко, Н.Н. Гундилович // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы межд. научно-техн. конф., 19–21 октября 2016 г., Минск. – С. 148–151.