

УДК 666.295:546.82:536.42

Н. М. БОБКОВА, С. А. ГАЙЛЕВИЧ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИСТЕМАХ

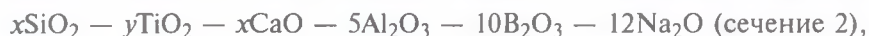
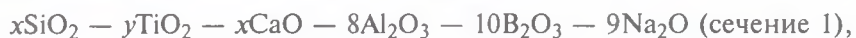
К числу важнейших компонентов, применяемых в стеклоделии особенно в последние десятилетия, относится диоксид титана. Введение последнего оказывает положительное влияние на многие свойства стекла. Диоксид титана широко используется при синтезе таких стекол, как оптические и термостойкие, при синтезе стеклокерамики, эмалей, глазурей.

Возможность изменения при термообработке титаносодержащих стекол фазового состава, вида и содержания кристаллических фаз, размера кристаллов и других структурных характеристик позволяет регулировать свойства стеклокристаллических материалов. Диоксид титана хорошо известен как глушитель силикатных стекол, эмалей, глазурей благодаря высокому значению показателя преломления титаносодержащих фаз и его способности к кристаллизации в тонкодисперсном состоянии. Несмотря на хорошие глушащие свойства диоксида титана, сведения о применении белых глушенных титановых глазурей для керамики ограничены. Это обусловлено недостаточным изучением влияния химического состава исходных стекол на формирование различных титаносодержащих фаз и физико-химических и эксплуатационных свойств глазурей, таких, как цвет, равномерность окрашивания, качество поверхности, растекаемость и др.

Среди соединений титана, образование которых возможно в титаносиликатных стеклообразных системах, следует выделить TiO_2 в виде анатаза и рутила, перовскит $CaTiO_3$, сфен $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$, титанаты со структурой перовскита $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, а также $MgTiO_3$ со структурой корунда. Все эти соединения содержат атомы титана в октаэдрической координации.

Глазурные стекла при их глушении соединениями титана часто приобретают нежелательные тона желто-коричневого оттенка вследствие выделения кристаллов рутила, в решетку которого легко входят различные примеси (в частности, оксид железа) с образованием интенсивно окрашенных комплексов. Белое окрашивание обеспечивают анатаз, сфен, перовскит, но закономерности их выделения в глазурных стеклах недостаточно изучены. Нет единой точки зрения на характер влияния оксидов кальция, щелочных металлов и алюминия на фазообразование в титаносодержащих стеклообразных системах. Имеющиеся литературные данные [1—5] по фазообразованию в титаносодержащих силикатных системах противоречивы и часто невоспроизводимы.

В данной работе проведено систематическое исследование процессов фазообразования при термической обработке стекол в системе $SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - CaO - Na_2O$, содержащей наиболее распространенные компоненты глазурных стекол. Были синтезированы стекла в следующих сечениях системы (мол.%):



где x изменялся от 38 до 58%, y — от 5 до 20 и z — от 5 до 25%.

Стекла варились в фарфоровых тиглях емкостью 200 мл в газовой печи.

В сечениях 1 и 2 была исследована стеклообразующая способность составов при температуре 1400 °С. Прозрачные стекла в исследуемых сечениях образуются в областях, примыкающих к стороне $SiO_2 - CaO$, а области стекол, интенсивно глушащихся при охлаждении, — к стороне $SiO_2 - TiO_2$ (рис. 1). Экспериментально установлено, что глушение стекол обусловлено явлениями несмешиваемости.

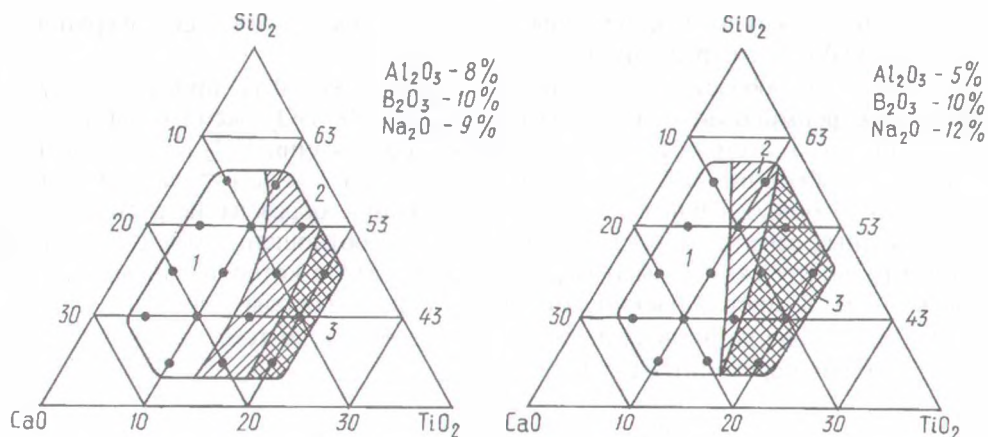


Рис. 1. Стеклообразование в изученной области составов: 1 — прозрачные стекла; 2 — частично глухие стекла; 3 — интенсивно глухие стекла

Такая же закономерность стеклообразования в титансодержащих системах отмечалась и ранее [6] в системах типа $MeO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$. Введение TiO_2 в алюмосиликатные системы, как правило, расширяет область стеклообразования в них, однако увеличение содержания TiO_2 до 15–20% вызывает сужение областей стеклообразования вследствие несмешиваемости или кристаллизации.

Методом рентгенофазового анализа ориентировочно установлены области выделения кристаллических фаз, образующихся в результате кристаллизации стекол при их термообработке. Рентгенофазовому анализу подвергались стекла, закристаллизованные при 950 °С в течение 1 ч. Эта температура соответствует наиболее интенсивной объемной кристаллизации стекол и согласуется с температурным интервалом получения глазурных покрытий на керамических плитках.

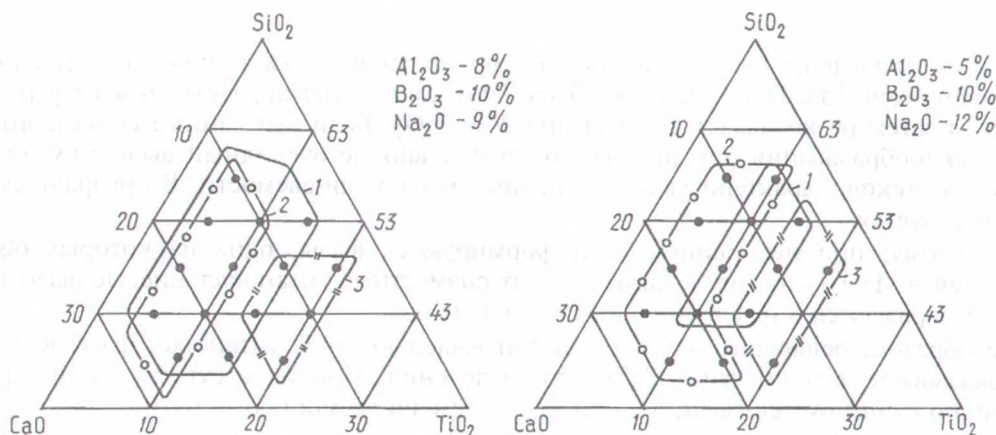


Рис. 2. Области выделения кристаллических фаз при термообработке стекол: 1 — сфен; 2 — анортит; 3 — рутил

Области выделения основных кристаллических фаз показаны на рис. 2. Сопоставление областей выделения фаз дает возможность выявить определенную закономерность формирования титансодержащих фаз в изучаемой системе. Основными кристаллическими фазами являются сфен $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$, анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и рутил TiO_2 . В отдельных случаях наблюдается выделение незначительных количеств перовскита $CaTiO_3$.

В серии составов сечения 1 наиболее обширную область занимает сфен, выделяющийся в большинстве случаев совместно с анортитом $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. В сечении 2 наблюдается еще более активное выделение алюмосиликата кальция несмотря на снижение содержания Al_2O_3 . Совместное выделение в стеклах сфена и анортита обуславливает их белую окраску, но в зависимости от количественного соотношения между ними качество покрытия меняется от блестящего при преобладании сфена до матового при преобладании анортита. Последний

формирует достаточно крупные кристаллы, способные выступать над поверхностью покрытия и вызывать диффузное отражение света.

Судя по положению областей выделения кристаллических фаз, прослеживается следующая закономерность их формирования. При содержании 5–10% TiO_2 оксид кальция первоначально связывается в анортит, а затем в сфен. С повышением содержания TiO_2 до 15% преимущественно образуется сфен, а избыточное количество TiO_2 выделяется в виде рутила. При повышении содержания TiO_2 до 20 мол.% наблюдается преимущественное образование рутила. На эту закономерность в изученных сечениях практически не влияет соотношение между CaO и SiO_2 . Полученные данные не подтверждают выводы работы [3], согласно которой тип выделяющейся титановой фазы связывается со степенью кислотности исходного состава стекла.

Выделение анатаза не установлено, так как он устойчив до температур 830–850 °С, а при высоких температурах переходит в рутил.

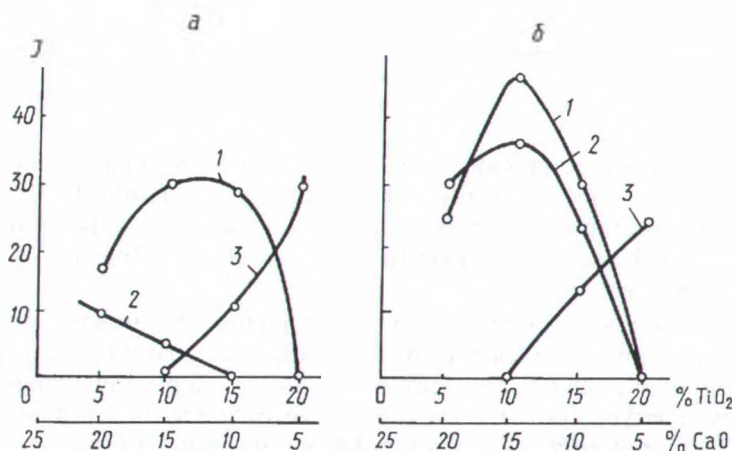


Рис. 3. Влияние замены CaO на TiO_2 на фазообразование при термообработке: 1 — сфен; 2 — анортит; 3 — рутил; а — сечение 1; б — сечение 2

На рис. 3 приведены данные по изменению интенсивности пиков на рентгенограммах для выделяющихся фаз. При замене CaO на TiO_2 количество образующегося сфена вначале возрастает, а затем резко падает до нуля при 20% TiO_2 . Если эти данные сопоставить с диаграммой стеклообразования (см. рис. 1), то следует вполне очевидный вывод: рутил выделяется только у стекол, характеризующихся наличием несмешиваемости. В прозрачных стеклах рутил не образуется.

По-видимому, при несмешиваемости формируются фазы, одна из которых обогащена CaO , а другая — TiO_2 , поэтому в таких стеклах совместные титанокальциевые фазы не выделяются или образуются в незначительных количествах.

Таким образом, решающее влияние на тип выделяющейся титановой фазы в изученных стеклах оказывают явления жидкофазового разделения. При их отсутствии при термообработке активно формируется сфен, а в стеклах с несмешиваемостью — рутил.

Summary

This paper deals with study of phase-formation during thermal treatment of titanium-containing vitreous systems used as basis for synthesis of opacified glazes.

In glasses of the $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ system the regions were determined of precipitation of such titanium phases like sphen $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, rutile TiO_2 , and perovskite $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$.

Liquid-phase separation has a decisive effect on the type of the titanium phase precipitated in the glasses under study. Sphen will be actively formed in the absence of the separation thermal treatment, while rutile is formed in immiscible glasses.

Литература

1. Паукш П. Г., Редала С. Е., Ковнер М. И. // Хим. технология и химия. Рига. 1987. Вып. 2. С. 12–15.
2. Иркаходжаева А. П. Разработка и физико-химическое исследование глазурей, заглушенных кристалликами соединений титана с двухвалентными металлами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Ташкент, 1968.

3. Паукш П. Г., Шперберга И. Э. и др. // Неорганические стекла, покрытия и материалы. Рига, 1987. С. 163—169.
4. Сиражиддинов Н. А., Иркаходжаева А. П. Глушеные титансодержащие глазури. Ташкент. 1988.
5. Паукш П. Г., Шперберга И. Э. и др. // Неорганические стекла, покрытия и материалы. Рига, 1989. С. 193—197.
6. Бобкова Н. М., Силч Л. М. Бсщелочные стекла и стеклокристаллические материалы. Мн., 1991.

*Белорусский государственный технологический
университет*

*Поступила в редакцию
17.11.98*