

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Действительный член АН БССР М. А. БЕЗБОРОДОВ и А. И. ЗЕЛЕНСКИЙ

**ВЛИЯНИЕ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ НА СВЕТОПРЕЛОМЛЕНИЕ
СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ**

За последние два десятилетия двуокись циркония неоднократно привлекала внимание исследователей как составная часть технических стекол и глазурей. В. Г. Воано и А. А. Аппен изучали влияние ZrO_2 на химическую устойчивость баритового крона (1). К. П. Азаров и Н. С. Харченкова (2); К. П. Азаров и Л. Файнридер (3); М. А. Безбородов, Л. К. Петров и В. М. Кунашкевич (4); С. Г. Туманов и А. А. Налбандян (5) исследовали роль циркониевых соединений в эмалях и глазурах. И. И. Китайгородский (6); Б. В. Тарасов (7) вводили двуокись циркония для повышения химической и термической устойчивости стекол. А. А. Аппен определил парциальные числа теплового расширения и поверхностного натяжения для двуокиси циркония в силикатных стеклах. Оптические свойства цирконийсодержащих стекол не были до последнего времени предметом систематического изучения, несмотря на то, что имелись основания ожидать значительного увеличения светопреломления стекла при введении в него двуокиси циркония и получить таким способом высокопреломляющий «циркониевый хрусталь» без применения свинцовых соединений.

Влияние двуокиси циркония на показатель преломления стекла изучалось авторами на 8 сериях опытных стекол. Исходное стекло имело состав: 75% SiO_2 , 10% CaO , 15% Na_2O . Опытные стекла были получены по способу замещения в исходном составе кремнезема или окиси кальция или окиси натрия двуокисью циркония, а также по способу добавления и замещения в исходном составе таких компонентов, как MgO , ZnO , K_2O , Li_2O .

Химические формулы опытных стекол в весовых процентах приводятся далее.

I серия. (75-x) SiO_2 , $xZrO_2$, 10CaO, 15Na₂O. В этой серии SiO_2 последовательно замещался ZrO_2 через каждые 0,5%. Максимальное содержание ZrO_2 в стекле достигало 20%. Серия состояла из 40 стекол.

II серия. (75-x) SiO_2 , $xZrO_2$, (10 — y)CaO, yMgO, 15Na₂O. В данном случае SiO_2 замещалась последовательно ZrO_2 через 5% и CaO замещалась MgO через 1%. Серия состояла из 40 стекол.

III серия. (75-x) SiO_2 , $xZrO_2$, (10 — y)CaO, yZnO, 15Na₂O. В данной серии двуокись циркония вводилась последовательно взамен кремнезема через каждые 5%, а окись цинка — взамен окиси кальция в количестве 1; 3; 5; 7 и 10%, а также добавлялась в количестве 1, 3, 5, 7 и 10%. Серия состояла из 28 стекол.

IV серия. (75-x) SiO_2 , $xZrO_2$, 10CaO, (15 — y) Na₂O, yLi₂O. В этом случае двуокись циркония вводилась последовательно взамен кремнезема в количестве 0,5; 5; 10 и 15%; а окись лития — взамен окиси натрия в количестве 1; 3; 5; 7; 10; 12 и 15%. Серия состояла из 28 стекол

V серия. $(75-x) \text{SiO}_2, x\text{ZrO}_2, 10\text{CaO}, (15-y)\text{Na}_2\text{O}, y\text{K}_2\text{O}$. Здесь двуокись циркония вводилась последовательно взамен кремнезема через каждые 5%; окись калия — взамен окиси натрия через каждые 2%. Серия состояла из 18 стекол.

VI серия. $75 \text{SiO}_2, x\text{ZrO}_2, (10-x)\text{CaO}, 15\text{Na}_2\text{O}$. В данном случае двуокисью циркония замещалась последовательно окись кальция через каждые 0,5%. Серия состояла из 18 стекол.

VII серия. $75 \text{SiO}_2, x\text{ZrO}_2, (10-x)\text{CaO}, y\text{ZnO}, 15\text{Na}_2\text{O}$. В этом случае двуокись циркония вводилась последовательно взамен окиси

кальция через каждые 2%, окись цинка добавлялась также через 2%. Серия состояла из 8 стекол.

VIII серия $75 \text{SiO}_2, x\text{ZrO}_2, 10\text{CaO}, (15-x)\text{Na}_2\text{O}$. Здесь окись натрия последовательно замещалась двуокисью циркония через каждые 0,5%. Серия состояла из 5 стекол.

Всего было изготовлено 185 опытных стекол. Для их варки применялись природные материалы — Лоевский песок и минерал циркон, а также «чистые для анализа» препараты — карбонат натрия,

карбонат калия, карбонат лития, карбонат кальция, окись цинка и окись магния. Вследствие содержания таких примесей в песке и цирконе, как например $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$ и др., последние неизбежно вошли в состав синтезированных стекол. Подсчет показал, что содержание этих компонентов в стеклах не превышало 0,1—0,2% и находилось в пределах точности химического анализа. Варка велась в неглазурированных фарфоровых тиглях в силитовой печи; в каждом тигле помещалось 20 г готового стекла.

После помещения тигля с шихтой в печь температура в ней поднималась в течение 4 час. до 1350° и поддерживалась при помощи терморегулятора на этом уровне 1,5 часа. Затем расплавленное стекло выливалось из тигля на железную плитку, нагретую предварительно до $450\text{—}500^\circ$ и раскатывалось валиком в виде пластинки 1,5—2,0 мм. Отжиг пластинки производился в муфельной электропечи. Качество отжига проверялось в поляриscope. Для определения показателя преломления использовались только тщательно проверенные однородные стекла. Светопреломление опытных стекол определялось иммерсионным способом.

Результаты определения показателей преломления восьми серий различных опытных циркониевых стекол показали, что с увеличением содержания в них двуокиси циркония светопреломление во всех случаях повышается. Рост светопреломления стекол при замещении в них двуокисью циркония других компонентов подчиняется в разобранных случаях прямолинейному закону (рис. 1).

Степень увеличения светопреломления стекол при возрастании в них содержания ZrO_2 различна в различных стеклах и зависит как от состава их в целом, так и от характера окисла, который она замещает.

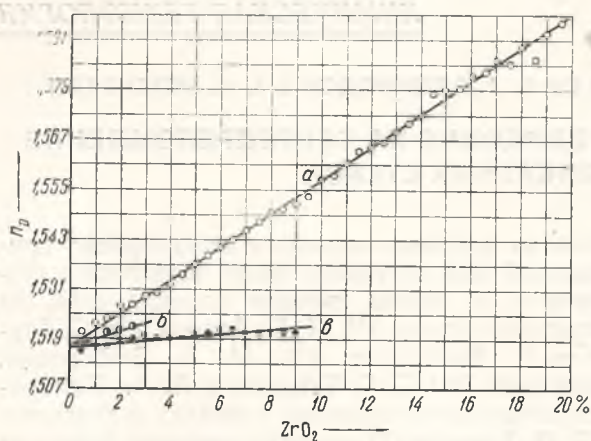


Рис. 1. Зависимость показателя преломления n_D от содержания в стекле ZrO_2 при замещении последним различных окислов. *a* — Замещение SiO_2 на ZrO_2 (серия I), *б* — замещение NaO на ZrO_2 (серия VIII), *в* — замещение CaO на ZrO_2 (серия VI)

На основании проведенного экспериментального исследования была сделана попытка рассчитать парциальное число светопреомления для ZrO_2 в силикатных стеклах, пользуясь формулой и парциальными числами для других окислов, предложенными А. А. Аппеном. Парциальное число светопреомления для ZrO_2 в силикатных стеклах оказалось равным 2,170. Проверка показала, что расчетные показатели преломления, полученные на основе этого парциального числа, отличаются от опытных в среднем на 0,2%, и не более чем на 0,5%.

На основании экспериментальных данных авторами разработан рецепт «циркониевого хрустала», равноценного по показателю преломления свинцовому хрусталу, вырабатываемому в настоящее время на одном из заводов Белстеклотреста. Составы в окислах и показатели преломления циркониевого и свинцового хрустала приведены ниже (см. табл. 1).

Таблица 1

Хрусталь	SiO_2	ZrO_2	PbO	ZnO	CaO	Na_2O	K_2O	" D "
Циркониевый .	64,0	6,2	—	4,7	9,5	12,6	3,0	1,549
Свинцовый . .	59,0	—	21,5	3,0	—	4,5	12,0	1,540

Приведенные в табл. 1 составы стекол показывают, что применение двуокиси циркония как высокопреломляющего компонента позволяет совершенно исключить при производстве хрустала окись свинца. При этом хрусталь с близким к свинцовому показателем преломления можно получить со значительно меньшим количеством высокопреломляющего компонента.

Использование двуокиси циркония как высокопреломляющего компонента дает возможность создать новую серию высокопреломляющих стекол, так называемых хрустальных, которые могут быть с успехом использованы как стекла посудные, художественные и светотехнические.

Белорусский Политехнический институт
им. И. В. Сталина
Минск

Поступило
19 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Воано и А. А. Аппен, Оптико-механическая промышленность, № 12, 8 (1932). ² К. П. Азаров и Н. С. Харченко, ЖПХ, 12, в. 11, 1598 (1939). ³ К. П. Азаров и Л. Файнридер, ЖПХ, 9, 1414 (1940). ⁴ М. А. Безбородов, Л. К. Петров и В. М. Кунашкевич, Сборн. научн. работ Инст. стройматериалов БССР, Минск, 1952, стр. 18. ⁵ С. Г. Туманов и А. А. Налбандян, Стекло и керамика, № 1, 15 (1953). ⁶ И. И. Китайгородский, Стекло и стекловарение. Промстройиздат, 1950, стр. 68. ⁷ Б. В. Тарасов, Автореферат диссертации, Исследование химической устойчивости стекла в гидротермальных условиях для получения водоуказательных стекол котлов высокого давления. М., 1953. ⁸ А. А. Аппен, Автореферат диссертации, Некоторые общие закономерности изменения свойств силикатных стекол в зависимости от их состава, Л., 1953.