

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

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

**ВЛИЯНИЕ ТИТАНА НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ**

Еще два века назад М. В. Ломоносов вел систематические химико-технологические исследования зависимости цвета стекол от их состава (1). Д. И. Менделеев развил положение о том, что свойства стекол являются функцией их состава. Значительное число исследований, посвященных этой проблеме, было выполнено в первой половине текущего столетия как русскими, так и зарубежными учеными. Однако не все компоненты стекол подвергались одинаково обстоятельному изучению. В частности, сравнительно мало изучалась роль титана в силикатных стеклах (2-7).

Введение титана в состав стекла позволило бы решить вопрос о создании хрустальных стекол без содержания свинца при сохранении их высокого светопреломления и других ценных свойств.

В настоящей статье дается краткое изложение экспериментальной работы, выполненной в Белорусском политехническом институте им. Сталина, по изучению влияния титана на кристаллизационную способность, светопреломление, химическую устойчивость и некоторые другие свойства силикатных стекол.

Синтез 6 серий опытных стекол производился на основе следующего исходного состава:  $75\% \text{SiO}_2 \cdot 10\% \text{RO} (\text{CaO}, \text{BaO} \text{ или } \text{PbO}) \cdot 15\% \text{R}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O} \text{ или } \text{K}_2\text{O})$ . В данном исходном составе кремнезем замещался двуокисью титана через каждый 1%. Две другие серии стекол вовсе не содержали двуатомных элементов ( $\text{R}''$ ) и соответствовали общей формуле:  $75\% \text{SiO}_2 \cdot 10\% \text{TiO}_2 \cdot 15\% \text{R}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O} \text{ или } \text{K}_2\text{O})$ .

Характеристики составов опытных стекол даны ниже.

I серия.  $(75 - x) \text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2 \cdot 10\text{CaO} \cdot 15\text{Na}_2\text{O}$ . Как сказано ранее, замещение кремнезема двуокисью титана производилось через 1%; максимальное содержание  $\text{TiO}_2$  достигало 45%. Серия состояла из 45 стекол.

II серия.  $(75 - x) \text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2 \cdot 10\text{CaO} \cdot 15\text{K}_2\text{O}$ .

III серия.  $(75 - x) \text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2 \cdot 10\text{BaO} \cdot 15\text{Na}_2\text{O}$ .

IV серия.  $(75 - x) \text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2 \cdot 10\text{BaO} \cdot 15\text{K}_2\text{O}$ .

V серия.  $(75 - x) \text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2 \cdot 10\text{PbO} \cdot 15\text{Na}_2\text{O}$ .

VI серия.  $(75 - x) \text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot 15\text{K}_2\text{O}$ .

Сказанное о серии I относится в полной мере и к сериям II—VI.

VII серия.  $(75 - x) \text{SiO}_2 \cdot (10 + x)\text{TiO}_2 \cdot 15\text{Na}_2\text{O}$ .

VIII серия.  $(75 - x) \text{SiO}_2 \cdot (10 + x)\text{TiO}_2 \cdot 15\text{K}_2\text{O}$ .

В сериях VII и VIII кремнезем замещался двуокисью титана через 3%; максимальное содержание  $\text{TiO}_2$  достигало 45%. Каждая из серий заключала в себе по 15 стекол.

Во всех 8 сериях было синтезировано 300 опытных составов. Для их получения применялись: природный лоевский кварцевый песок и химически чистые препараты  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{NaNO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{KNO}_3$ ;  $\text{BaCO}_3$ ;  $\text{PbO}$  и  $\text{TiO}_2$ . Варки велись в лабораторной силитовой печи в 30-граммовых фарфоро-

вых неглазурованных тиглях при  $1350^\circ$  с выдержкой при этой температуре в течение 2 час. Изготовленные для исследований образцы стекол отжигались в муфельной печи; качество отжига проверялось в полярископе. Синтез указанных титаносодержащих стекол показал, что получение расплавов в стеклообразном состоянии при охлаждении без «закалки» удастся не при всяком содержании в них  $\text{TiO}_2$ . Так, для кальциевых составов предельным количеством являются 36—37% двуокиси титана, для бариевых 36—38%, а для свинцовых 32%. Дальнейшее увеличение двуокиси титана вызывает кристаллизацию расплава в самом тигле при малейшем охлаждении его ниже температуры варки.

При изучении кристаллизации некоторые авторы ранних исследований старались разграничить две стороны процесса роста кристаллов: 1) скорость образования кристаллических центров и 2) скорость роста кристаллов. Так как скорость образования кристаллических центров не поддавалась пока экспериментальному определению, то кристаллизация стекла оценивалась лишь линейной скоростью роста кристаллов (Цзиммер и Дитцель; Мюллензифен; Зак и Иофе и др.).

Однако в настоящее время можно считать общепризнанным, что при оценке кристаллизации стекла нельзя рассматривать отдельно обе стороны процесса кристаллизации, так как каждый слой атомов или молекул, присоединяющихся к выросшему кристаллу, может являться основой для возникновения новых центров кристаллизации, а скорость ее будет зависеть от скорости образования зародышей на поверхности кристалла <sup>(8)</sup>.

Уже отмечалось, что особый интерес представляет именно кристаллизационная способность стекол, как отражающая обе стороны процесса кристаллизации и представляющая собой итог двух явлений: образования кристаллических центров и линейного роста образовавшихся кристаллов <sup>(9-12)</sup>.

Отношение опытных титановых стекол к кристаллизации определялось при нагревании их до температур 700; 800; 900; 1000 и  $1100^\circ$  и выдерживании при указанных температурах в течение 2; 4 и 6 час. Оценка кристаллизационной способности производилась по К. Г. Куманину и Е. Я. Мухину <sup>(11)</sup>. Установлено, что наименьшая кристаллизационная способность наблюдается у стекол, содержащих «среднее» количество двуокиси титана (16—17%); границы оптимального содержания  $\text{TiO}_2$  различны в различных сериях: для  $\text{NaCaTiSi}$  9—19%; для  $\text{KCaTiSi}$  5—17%; для  $\text{NaBaTiSi}$  16—22%, для  $\text{KBaTiSi}$  16—19%; для  $\text{NaPbTiSi}$  15—21% и для  $\text{KPbTiSi}$  12—21%. Кристаллизационная способность постепенно увеличивается с изменением содержания  $\text{TiO}_2$  в стеклах в обе стороны против оптимальных пределов. Наибольшая кристаллизационная способность наблюдалась при  $900-1000^\circ$  (первая температура относится к свинцовым стеклам, вторая — к бариевым и кальциевым).

Светопреломление прозрачных стекол, совершенно свободных от кристаллов, определялось иммерсионным способом; изучено было 244 образца стекла. Установлено, что двуокись титана в общем значительно повышает показатель преломления всех опытных стекол. При введении ее вместо кремнезема показатели преломления увеличиваются прямолинейно во всех сериях опытных стекол; заметных отклонений от этого наблюдения обнаружить не удалось. Светопреломление титаносодержащих стекол находилось в пределах от 1,506 до 1,740 (последняя цифра относится к стеклу, содержащему 33%  $\text{TiO}_2$ ).

На основании экспериментальных данных была сделана попытка рассчитать парциальное число светопреломления для  $\text{TiO}_2$ , пользуясь формулой и парциальными числами других окислов, предложенных А. А. Аппеном. Парциальные числа светопреломления для  $\text{TiO}_2$  при содержании ее в стеклах от 0 до 33% оказались в пределах 2,11—2,24 (по Аппену 2,08—2,23) <sup>(5)</sup>.



Химическая устойчивость титаносодержащих стекол изучалась порошковым способом против воды и растворов: 0,1 н  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 20, 24 %  $\text{HCl}$ . Навеска стеклянного порошка с размерами зерен от 0,25 до 0,50 мм в количестве 10 г кипятилась в 100 мл соответствующего реагента в течение 5 час. Химическая устойчивость выражалась в процентах потери веса порошка после кипячения по отношению к начальному.

Во всех сериях стекол наблюдалось одно общее для них явление: введение 2% двуокиси титана в исходные стекла очень резко понижает их химическую устойчивость против всех трех применявшихся реагентов. На кривых потери веса максимум соответствует, следовательно, составам, содержащим 2%  $\text{TiO}_2$ . При дальнейшем возрастании двуокиси титана водоустойчивость и содоустойчивость постепенно возрастают и сначала достигают значений, равных таковым у исходных стекол, а затем титановые стекла становятся более устойчивыми против воды и раствора соды, чем исходные. О характере изменения химической устойчивости стекол против этих реагентов можно составить представление по рис. 1. Здесь на одной диаграмме даны химическая устойчивость, светопроломление, кристаллизационная способность и цвет титановых стекол в связи с их химическими составами на примере серии  $\text{KCaTiSi}$ . Диаграммы остальных серий в общем подобны этой.

Принципиально отличается от водо- и содоустойчивости стекол их кислотостойкость. На кривой кислотостойкости наблюдается сначала максимум потери веса при 2%  $\text{TiO}_2$ , упоминавшейся ранее; затем потеря веса понижается и достигает минимального значения, после чего снова начинает резко возрастать. Минимальные потери веса при обработке соляной кислотой, т. е. наибольшая кислотостойкость, во всех сериях стекол отмечаются при средних содержаниях двуокиси титана в них. Так, для серии  $\text{KCaTiSi}$  она наблюдается у стекла с 14%  $\text{TiO}_2$  (рис. 1).

С возрастанием содержания титана изменяется окраска опытных стекол всех серий: вместо бесцветных они становятся сначала желтыми, а затем цвет их сгущается и переходит постепенно в коричневый. Появление желтой окраски наблюдается у стекол, содержащих средние количества двуокиси титана. Так, для серии  $\text{KCaTiSi}$  оно заметно у стекол с 12—14%  $\text{TiO}_2$ . Чрезвычайно тонкая кристаллизация опытных стекол не дала возможности определить те кристаллические фазы, которые при этом появлялись.

При сопоставлении на диаграмме (рис. 1) отдельных свойств титановых стекол с их составами обращает на себя внимание взаимосвязь меж-

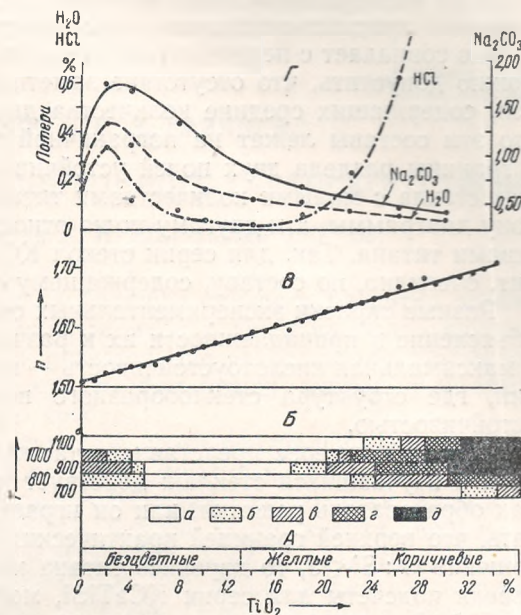


Рис. 1. Зависимость свойств титаносиликатных стекол от состава. Серия  $15\text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot (75 - x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ . А — цвет. Б — кристаллизационная способность (КС); выдержка 6 час.; а — стекло не закристаллизовывалось, б — начало кристаллизации, в — кристаллическая пленка, г — кристаллическая корка, д — полная кристаллизация. В — светопроломление, Г — химическая устойчивость

ду некоторыми явлениями. Как отмечалось ранее, наиболее устойчивые против кристаллизации стекла (всех серий) содержат средние количества двуокиси титана. При таких же средних содержаниях ее наблюдается появление желтой окраски стекол и наибольшая их кислотоустойчивость.

В своих работах по кинетике кристаллизации, опирающихся на значительный экспериментальный материал, К. Г. Куманин показал, что наименьшая кристаллизационная способность стекол самых различных составов совпадает с переходом этого состава в поле новой фазы (<sup>13</sup>). Тогда можно допустить, что отсутствие заметной кристаллизации опытных стекол, содержащих средние количества двуокиси титана, объясняется тем, что эти составы лежат на пограничной линии (или вблизи от нее) — у границы раздела двух полей устойчивости; к одному из них принадлежит стекло с малыми количествами титана и находящиеся по левую сторону диаграммы, а к другому полю относятся стекла с большими количествами титана. Так, для серии стекол  $KCaTiSi$  пограничная линия проходит, очевидно, по составу, содержащему от 12 до 14%  $TiO_2$  (рис. 1).

Разные окраски экспериментальных стекол также должны тогда найти объяснение в принадлежности их к разным полям устойчивости системы, а максимальная кислотоустойчивость — положением их у пограничной линии, где структура стеклообразного вещества отличается наибольшей устойчивостью.

Большой интерес представляет также структурная роль двуокиси титана в изучавшихся стеклах: действует ли титан подобно кремнию, т. е. как образователь решеткой, или он играет роль модификатора. Если считать, что верхней границей практических силикатных стекол является отношение  $O : Si \leq 3$ , то двуокись титана может играть двойную роль. Произведя подсчеты для серии  $KCaTiSi$ , можно убедиться, что неравенство  $O : Si > 3$  справедливо для составов, содержащих больше 24%  $TiO_2$ ; однако они способны застывать в стеклообразном состоянии, пока содержание  $TiO_2$  не достигнет 36%. Тогда очевидно, что в стеклах, по крайней мере имеющих свыше 24%  $TiO_2$ , титан действует подобно кремнию, замещая его в структурной решетке, но ослабляя ее: это ведет к понижению вязкости, что наблюдается на практике для многотитановых стекол, вызывает повышенную склонность к кристаллизации и резко понижает кислотоустойчивость. При содержании  $TiO_2 < 24\%$  титан может играть роль модификатора.

Белорусский политехнический институт  
им. И. В. Сталина. Минск

Поступило  
28 II 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. А. Безбородов, Изв. АН БССР, в. 5, 111 (1954). <sup>2</sup> Г. В. Бюргановская, П. Л. Цехомская, Оптико-мех. пром., № 1, 26 (1947). <sup>3</sup> А. А. Аппен, ДАН, 69, № 6, 841 (1949). <sup>4</sup> А. А. Аппен, ЖПХ, 26, в. 1, 9 (1953). <sup>5</sup> А. А. Аппен, Автореферат диссертации. Некоторые общие закономерности изменения свойств силикатных стекол в зависимости от их состава, Л., 1953. <sup>6</sup> W. Turner, V. Dimbleby, J. Soc. Glass-Techn., 10, No. 39, 304 (1926). <sup>7</sup> R. Turnbull, W. Lawrence, J. Am. Ceram. Soc., 35, No. 2, 48 (1952). <sup>8</sup> Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии, сборн. 1, Рост кристаллов, М., 1950, стр. 9. <sup>9</sup> И. И. Китайгородский, Т. Н. Кешишян, ЖПХ, 12, в. 9, 1309 (1939). <sup>10</sup> К. Г. Куманин, Е. Я. Мухин, Оптико-мех. пром., № 1,3 (1940). <sup>11</sup> К. Г. Куманин, Е. Я. Мухин, Оптико-мех. пром., № 1, 21 (1947). <sup>12</sup> М. А. Безбородов, Камни и свилы в стекле, М., 1953, стр. 75. <sup>13</sup> К. Г. Куманин, Изв. АН СССР, сер. физ., 4, № 4, 593 (1940). <sup>14</sup> R. Turnbull, W. Lawrence, J. Am. Ceram. Soc., 35, No. 2, 48 (1952).