

Академик АН БССР М. А. БЕЗБОРОДОВ и И. С. КАЧАН

ВЛИЯНИЕ ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

В литературе последнего времени отмечается особый интерес к стеклам, содержащим титан и цирконий. Каждый из них сообщает стеклу характерные свойства: устойчивость против кристаллизации, против химических реагентов, повышение светопреломления и т. д. Однако влияние этих элементов неодинаково в различных случаях и зависит от состава стеклообразной системы и количественного содержания в ней этих элементов. Изучение отдельных стеклообразных систем позволило установить поведение в них циркония или титана и влияние их на свойства стекол (¹⁻¹²). Поведение титана и циркония изучалось раздельно. В настоящей статье изложена экспериментальная работа, выполненная в лаборатории стекла и силикатов Белорусского политехнического института и посвященная изучению роли циркония и титана, введенных совместно в состав силикатных стекол.

Предполагалось, что введение циркония в некоторые титано-силикатные стекла позволит понизить их кристаллизационную способность без существенного изменения светопреломления (¹⁰).

Изучение велось на следующих четырех сериях стекол;

I серия	$45\text{SiO}_2 \cdot (30 - x) \text{TiO}_2 \cdot x \text{ZrO}_2 \cdot 10\text{CaO} \cdot 15\text{Na}_2\text{O}$
II »	$50\text{SiO}_2 \cdot (25 - x) \text{TiO}_2 \cdot x \text{ZrO}_2 \cdot 10\text{CaO} \cdot 15\text{Na}_2\text{O}$
III »	$55\text{SiO}_2 \cdot (20 - x) \text{TiO}_2 \cdot x \text{ZrO}_2 \cdot 10\text{CaO} \cdot 15\text{Na}_2\text{O}$
IV »	$60\text{SiO}_2 \cdot (15 - x) \text{TiO}_2 \cdot x \text{ZrO}_2 \cdot 10\text{CaO} \cdot 15\text{Na}_2\text{O}$

Замещение двуокиси титана двуокисью циркония производилось в весовом отношении через 1% до полного замещения. Всего было синтезировано 94 состава, из которых только 66 удалось получить в стеклообразном состоянии. Варка опытных стекол велась в силитовой печи в неглазурованных фарфоровых тиглях емкостью по 300 г готового расплава. Максимальная температура 1350° выдерживалась в течение 1,5 часа. Синтез опытных стекол показал, что при упомянутых условиях эксперимента возможно получить в стеклообразном состоянии составы, содержащие от 1 до 17% двуокиси циркония.

Кристаллизационная способность стекол определялась при нагревании их до температур 700, 800, 900, 1000 и 1100° с выдержкой при этих температурах в течение 2,4 и 6 час. Оценка кристаллизационной способности производилась по шкале К. Г. Куманина и Е. Я. Мухина (^{13, 14}). Об отношении опытных стекол к кристаллизации можно составить представление по диаграммам рис. 1—4.

Кристаллизационная способность постепенно понижается при уменьшении в стеклах двуокиси титана и увеличения кремнезема и постоянном содержании других компонентов (ZrO_2 , CaO и Na_2O).

При сравнении стекол разных серий, имеющих одинаковое содержание двуокиси циркония, оказывается, что кристаллизационная способность

тем больше, чем больше в них двуокиси титана и меньше кремнезема, т. е. при равных количествах двуокиси циркония склонность к кристаллизации растет с увеличением двуокиси титана за счет уменьшения кремнезема.

Наименьшую кристаллизационную способность во всех четырех сериях имеют стекла, содержащие средние количества двуокиси циркония (приблизительно при 7—10% ZrO_2). Замена титана циркония в каждой серии сначала понижает кристаллизационную способность, а затем снова ее повышает. Подобно тому, как наблюдалось в работе (10) на титано-силикатных стеклах, здесь можно также высказать догадку, что по правилу К. Г. Куманина средние составы располагаются вдоль или поблизости от пограничной линии в системе $SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 - CaO - Na_2O$ в этой области пятикомпонентной системы находятся составы с наиболее устойчивым стеклообразным состоянием.

При постоянном содержании CaO и Na_2O наибольшая устойчивость стеклообразного состояния в системе $Si - Ti - Zr - Ca - Na$ наблюдается при $SiO_2 \geq 60\%$; лучшие стекла принадлежат к IV серии; у них отношение $O : Si > 3$ (для стекла № 1 2,8, для № 16 2,68) (11).

Химическая устойчивость опытных стекол определялась по отношению к трем реагентам: воде, 0,1 N раствору Na_2CO_3 и 20,24% раствору 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 стекла после обработки по отношению к начальному весу. Результаты приведены на рис. 1—4.

Водостойчивость мало изменялась с составом стекла; потеря веса находилась в пределах от 0,10% до 0,03%. Таким образом, взаимозамена SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 и стекла (при постоянном содержании CaO и Na_2O) не влияет заметно на устойчивость их против воды.

Содоустойчивость при переходе от I к IV серии понижается постепенно: замена двуокиси титана в стеклах кремнеземом (при одинаковом содержании ZrO_2) ведет к понижению устойчивости стекол против раствора соды. Напротив, при замене двуокиси титана в стеклах двуокисью циркония (при неизменном содержании SiO_2) содоустойчивость стекол постепенно возрастает. Таким образом содоустойчивость опытных стекол увеличивается при взаимной замене компонентов в следующем порядке:

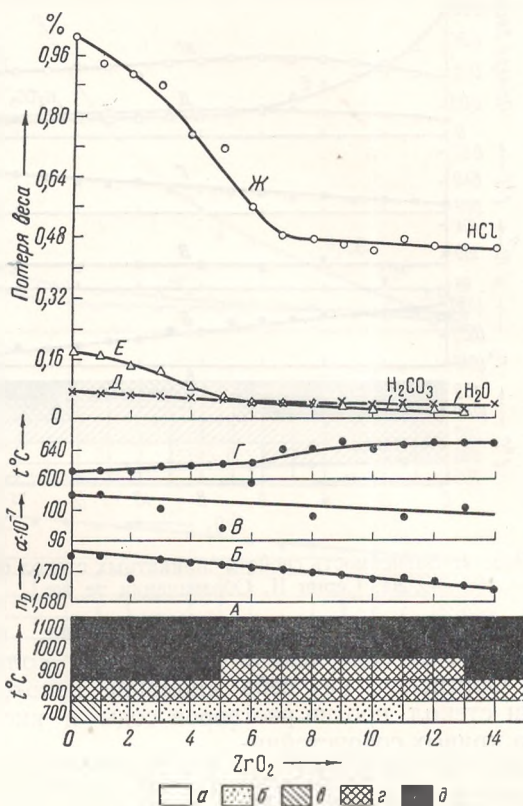


Рис. 1. Зависимость свойств силикатных стекол от состава. Серия I. А — кристаллизация (выдержка 6 час.): а — стекло не закристаллизовалось, б — начало кристаллизации, в — кристаллическая пленка, г — кристаллическая корка, д — полная кристаллизация; Б — светопреломление, В — коэффициент линейного расширения; Г — температура размягчения; Д — водостойчивость; Е — содоустойчивость; Ж — кислотоустойчивость

$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2$ (при неизменных CaO и Na_2O). Наиболее содоустойчивы стекла I серии, наименее — стекла IV серии.

Кислотоустойчивость стекол, напротив, при переходе от I к IV серии постепенно повышается: замена двуокиси титана в стеклах кремнеземом

(при постоянном содержании ZrO_2) ведет к повышению устойчивости стекол против раствора соляной кислоты. Увеличение в стеклах ZrO_2 и соответствующее уменьшение в них TiO_2 (при постоянном SiO_2) повышает кислотоустойчивость опытных стекол.

Здесь устойчивость стекол против химического реагента возрастает при последовательной взаимной замене $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2$. В общем во всех четырех сериях наиболее устойчивыми против

всех реагентов оказываются стекла, находящиеся в конце каждого ряда, т. е. содержащие наибольшее количество ZrO_2 (15—16%).

Обращает на себя внимание некоторая закономерность в поведении стекол против растворов соды и кислоты в зависимости от состава. На кривых содоустойчивости и кислотоустойчивости наблюдается заметный перелом, отвечающий среднему содержанию ZrO_2 в стеклах (около 7%); здесь резко увеличивается устойчивость одних стекол (серия I) против кислоты и других стекол (серия IV) против соды. Следовало бы поставить это наблюдение в связь с предположением о нахождении данных составов на границах «областей» устойчивости в диаграмме состояния системы Si-Ti-Zr-Ca-Na . М. А. Безбородов и И. И. Кисель⁽¹⁰⁾ наблюдали заметный максимум на кривой кислотоустойчивости в системе Si-Ti-Ca-Na также у составов, лежащих на подобной линии.

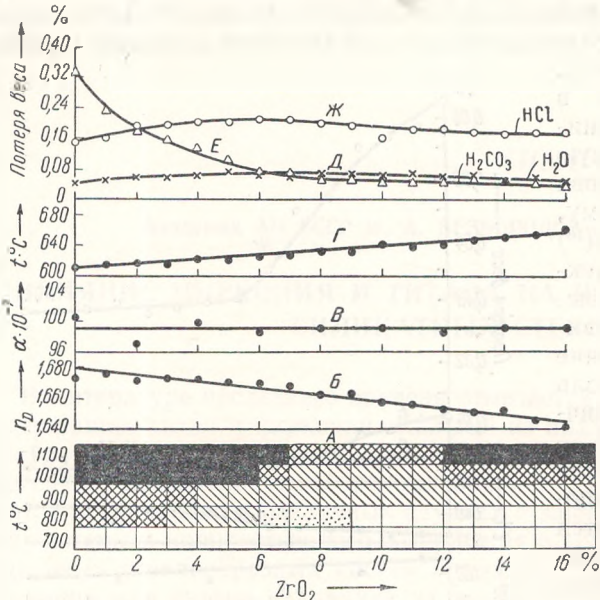


Рис. 2. Зависимость свойств силикатных стекол от состава. Серия II. Обозначения те же

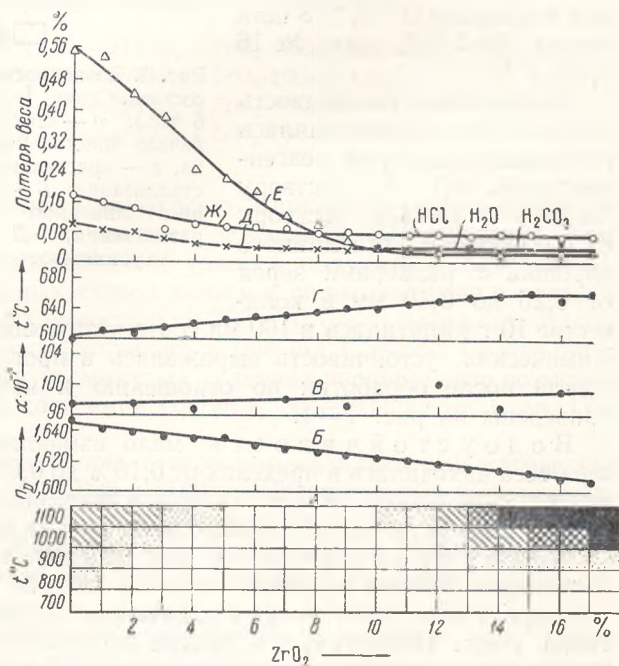


Рис. 3. Зависимость свойств силикатных стекол от состава. Серия III. Обозначения те же

Светопреломление стекол, совершенно свободных от кристаллов, определялось иммерсионным способом. Оно понижается от I к IV серии в связи с увеличением в стеклах кремнезема.

Во всех четырех сериях при замене двуокиси титана в стеклах двуокисью циркония наблюдается понижение светопреломления по прямойлинейному закону. Показатели преломления опытных стекол заключались в пределах от 1,577 до 1,710.

Термическое расширение стекол определялось на стеклянных палочках длиной 130—150 мм и диаметром 1,5—2,0 мм в интервале температур от 30 до 400°. Средние коэффициенты расширения стекол мало изменяются в зависимости от переменного содержания SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 (при постоянных количествах CaO и Na_2O). Предельные значения линейного расширения стекол $96,5-100,0 \cdot 10^{-7}$.

Температура размягчения образцов стекла устанавливалась по началу прогиба палочек диаметром около 1 мм. Измерения показали, что ZrO_2 , вводимая в Si Ti Ca Na стекла, повышает температуры размягчения. Замена кремнезема двуокисью титана мало влияет на температуру размягчения стекол; напротив, введение двуокиси циркония вместо двуокиси титана (при неизменном содержании SiO_2) повышает температуру размягчения; последние колеблется для опытных стекол в пределах от 600 до 650°.

Принимая во внимание все свойства изученных четырех серий стекол, можно признать лучшим составом $55\text{SiO}_2 \cdot 12-13\text{TiO}_2 \cdot 8-7\text{ZrO}_2 \cdot 10\text{CaO} \cdot 15\text{Na}_2\text{O}$ (светопреломление 1,62), которое можно рекомендовать в качестве исходного для практики в производстве посуды повышенного качества.

Белорусский политехнический институт
г. Минск

Поступило
19 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Воано, А. А. Аппен, *Опт.-мех. пром.*, № 12, 8 (1932). ² К. П. Азаров, Н. С. Харченкова, *ЖПХ*, 12, в. 11, 1598 (1939). ³ К. П. Азаров, Л. Файридер, *ЖПХ*, 9, 1414 (1940). ⁴ М. А. Безбородов, Л. К. Петров, В. М. Кунашкевич, *Сборн. научн. работ Инст. стройматериалов БССР, Минск*, 1952, стр. 18. ⁵ А. А. Аппен, *ДАН*, 69, 841 (1949). ⁶ А. А. Аппен, *ЖПХ*, 26, в. 1, 9 (1953). ⁷ М. А. Безбородов, А. И. Зеленский, *ДАН*, 96, № 1, 137 (1954). ⁸ М. А. Безбородов, А. И. Зеленский, *Сборн. научных работ Белорусск. политехн. инст.*, в. 55, 46 (1956). ⁹ Atma Ram, S. V. Bhatye, K. D. Sharma, *Bull. Centr. Glass and Ceram. Res. Inst., Calcutta*, 2, № 4, 170 (1955). ¹⁰ М. А. Безбородов, И. И. Кисель, *ДАН*, 103, № 6, 1073 (1955). ¹¹ R. Turnbull, W. Lawrence, *J. Am. Ceram. Soc.*, 35, № 2, 48 (1952). ¹² В. Варгин, *ДАН*, 103, № 1, 105 (1955). ¹³ К. Г. Куманин, Е. Я. Мухин, *Опт.-мех. пром.*, № 1, 3 (1940). ¹⁴ К. Г. Куманин, Е. Я. Мухин, *Опт.-мех. пром.*, № 1, 21 (1947).

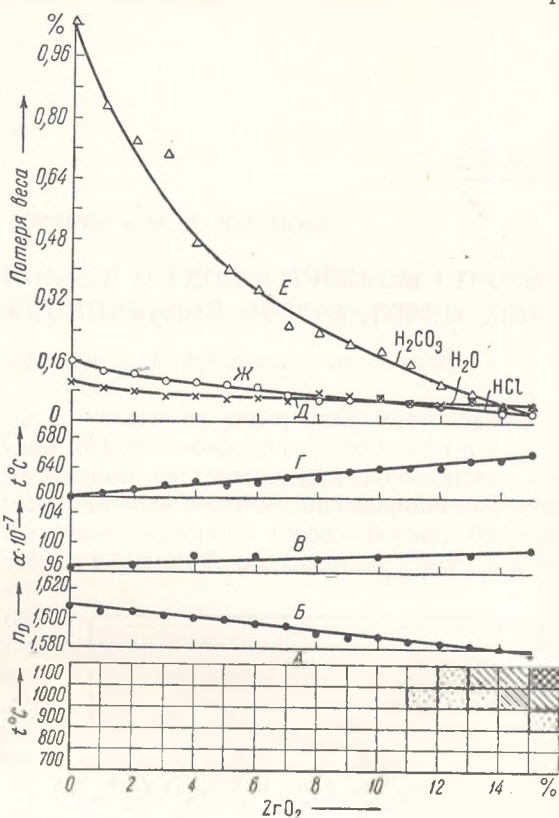


Рис. 4. Зависимость свойств силикатных стекол от состава. Серия IV. Обозначения те же