

УДК 666.21:666.172

Н. М. Бобкова, д-р техн. наук (БГТУ); А. В. Полешук, студент (БГТУ);
Е. Е. Трусова, мл. науч. сотрудник (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ SnO_2 НА СВОЙСТВА СОРТОВЫХ СТЕКОЛ

Исследовано влияние SnO_2 на оптические и физико-химические свойства сортовых стекол. Установлено, что введение SnO_2 в составы силикатных стекол способствует повышению плотности, показателя преломления, дисперсии и химической устойчивости, что позволяет рекомендовать их для изготовления изделий из сортового стекла. Показано, что невысокие значения микротвердости стекол могут быть обусловлены частичным встраиванием групп $[\text{SnO}_4]$ в кремнекислородную структурную сетку.

Influence of SnO_2 on optical and physico-chemical properties of the hollow glasses were studied. It was established that incorporation SnO_2 into silicate glasses raises density, index of refraction, dispersion and chemical stability that makes it possible to produce articles from develop hollow glasses. It was shown that low microhardness glasses may be stipulate by partial incorporation of the group $[\text{SnO}_4]$ into the siliceous structural. The optimal ratio of the SnO_2 was determined for the hollow glasses with specified optical features and physico-chemical properties.

Введение. К высококачественным сортавым стеклам традиционно относятся свинецсодержащие хрустальные стекла. Они отличаются высокой светопропускаемостью (>90%) в видимой части спектра, повышенным значением показателя преломления от 1,535 до 1,550 и высокой дисперсией, обеспечивающей игру света на гранях, а также повышенной плотностью (более 2550 кг/м^3), которая непосредственно влияет на значение показателя преломления.

Классические составы хрустальных стекол содержат 24%* PbO , однако производство таких стекол связано с определенными трудностями. Во-первых, оксид свинца относится к первому классу опасности в списке вредных веществ [1], что создает существенные экологические проблемы как при приготовлении шихты и варке стекла из-за улетучивания свинецсодержащих соединений, так и при механической и химической обработке изделий. Во-вторых, в последние годы многократно возросла стоимость свинецсодержащего сырья. Поэтому многие страны отказались от производства свинецсодержащих хрустальных стекол. В этой связи проявляется значительное внимание к разработке бесвинцовых сортовых стекол, близких по своим свойствам к хрустальным. В качестве последних предложены высокобариевые, титанили цирконийсодержащие стекла [2–4], хотя среди них лишь некоторые дошли до промышленного производства, например чешский бариевый хрусталь следующего химического состава, %: SiO_2 – 58, BaO – 18, ZnO – 5, Na_2O – 3, K_2O – 16; его показатель преломления близок к 1,535.

В последние годы запатентован целый ряд составов бесвинцового хрусталя [5–11], однако предлагаемые решения связаны с введением в состав стекла оксидов редкоземельных элементов или других дорогостоящих и малодоступных компонентов.

Наибольший интерес в этом направлении представляют работы, посвященные разработке цирконийсодержащих стекол для высококачественной сортовой посуды. Авторами [12] выполнено систематическое исследование свойств стекол на основе системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ с содержанием ZrO_2 1,0–15,0%. В области составов, содержащих, %, SiO_2 62,0–67,0, ZrO_2 3,0–7,0, B_2O_3 0,1–0,5, ZnO 1,0–6,0, CaO 8,0–12,0, Na_2O 6,5–8,5, K_2O 10,0–12,5, получены стекла с показателем преломления 1,53–1,58 и вязкостными характеристиками, близкими к хрустальным и богемскому стеклам. Однако ZrO_2 значительно «укорачивает» стекла даже при высоком содержании оксидов щелочных металлов (сумма R_2O 18,4–20,4%), что позволяет рекомендовать его только для высокопроизводительной механизированной выработки. К сожалению, практически во всех работах по синтезу бесвинцовых хрустальных стекол не приводятся данные по светопропускаемости и дисперсии, а также по их химической устойчивости. Последнее важно при введении повышенного количества оксидов щелочных металлов. Все это приводит к выводу, что исследования в области синтеза бесвинцовых сортовых стекол с показателем преломления и дисперсией, близкими к хрустальным стеклам, целесообразно продолжить.

Основная часть. Для выбора оксидов, способных повысить светотехнические свойства сортовых стекол, были проанализированы данные по парциальным свойствам ряда оксидов

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание.

тяжелых металлов. Среди оксидов, повышающих не только показатель преломления, но и дисперсию, а также оксидов крупных катионов, повышающих светопрозрачность, представляют интерес оксиды, имеющие высокие значения парциальных чисел для показателя преломления и дисперсии в силикатных стеклах. Согласно данным [13], к ним относятся оксиды (за исключением оксидов редкоземельных элементов), представленные в табл. 1. Наибольшим преимуществом обладает оксид висмута Bi_2O_3 . Однако, кроме высокой стоимости, он способствует повышению кристаллизационной способности стекол. По своим парциальным свойствам наиболее близким к PbO является диоксид титана. Но введение TiO_2 не только сильно «укорачивает» стекло, но и снижает светопрозрачность за счет склонности к образованию железотитановых окрашивающих комплексов даже при незначительном содержании оксида железа.

Таблица 1
Значения парциальных чисел оксидов
в силикатных системах

| Оксиды | Парциальные числа | |
|-------------------------|-------------------|-----------------------|
| | n_D | $\Delta n \cdot 10^5$ |
| PbO | 2,15–2,35 | 5 280–7 440 |
| ZrO_2 | 2,20 | 2 250 |
| TiO_2 | 2,00–2,25 | 5 200–6 400 |
| BaO | 1,88 | 1 890 |
| SnO_2 | 1,94 | 2 000 |
| Bi_2O_3 | 3,15 | 12 500 |

Значительный интерес представляет исследование циркониевых стекол в присутствии BaO [14]. При введении в состав сортового стекла 5% ZrO_2 и 7% BaO показатель преломления составляет 1,552, а средняя дисперсия – $930 \cdot 10^{-5}$. При этом, кроме положительного влияния ZrO_2 и BaO на оптические характеристики, оксид бария снижает высокотемпературную вязкость, повышает устойчивость к кристаллизации и светопрозрачность стекол.

Диоксид олова относится к сравнительно слабо изученным оксидам в стеклообразующих системах. Имеются сведения о повышении плотности стекол в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ при содержании SnO_2 1,5; 3,0 и 4,5% [15].

Установлено снижение значений температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) с увеличением содержания SnO_2 в системах $\text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ [16]. В работе [16] отмечается, что введение SnO_2 в стекла существенно повышает их химическую устойчивость, особенно щелочестойкость. Авторами [17] указано на использование SnO_2 при синтезе электродных стекол. Однако в ряде работ

SnO_2 рассматривается как катализатор кристаллизации [18–20]. Авторами [21] установлено, что растворимость SnO_2 в расплавах системы $\text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ограничивается 10%. Дальнейшее повышение SnO_2 приводит к постепенному глушению расплава за счет выделения касситерита. Во всех рассматриваемых случаях при введении SnO_2 в состав стекла наблюдалось снижение микротвердости, что может служить предпосылкой для получения так называемых «мягких» стекол.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния SnO_2 на оптические и физико-химические свойства сортовых стекол. В качестве основы для исследования выбрана стеклообразующая система $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{BaO} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ с содержанием SnO_2 до 10%. Составы экспериментальных стекол приведены на рис. 1. Синтез стекол осуществлялся в корундизовых тиглях в газовой печи при максимальной температуре 1450°C. Все стекла хорошо проварились и осветлились. В результате синтеза были получены бесцветные высокопрозрачные стекла.

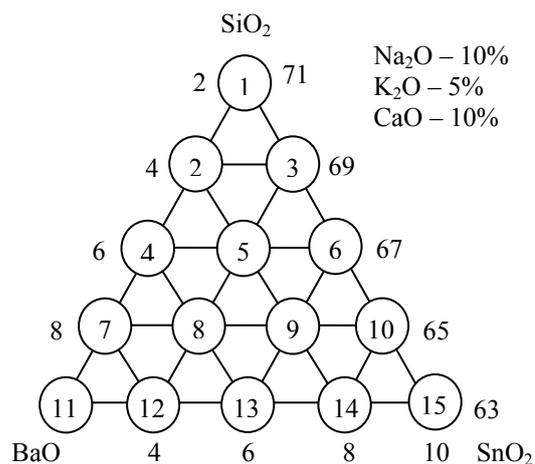


Рис. 1. Область составов опытных стекол

Одним из важных критериев при оптимизации стеклянных матриц является устойчивость их стеклообразного состояния в интервале температур формования. Изучение кристаллизационной способности стекол показало, что у них полностью отсутствует склонность к кристаллизации в интервале температур 600–1050°C.

Для синтезированных стекол исследованы такие свойства, как температура начала размягчения, ТКЛР, микротвердость, плотность, и рассчитаны показатель преломления и средняя дисперсия. Плотность стекол изменяется от 2520 до 2710 кг/м^3 и существенно возрастает с увеличением содержания BaO и SnO_2 (рис. 2).

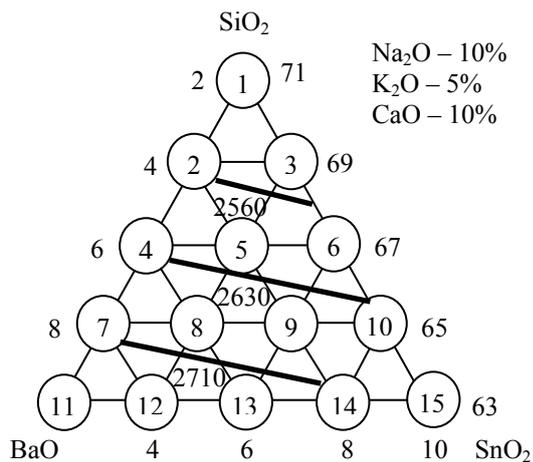


Рис. 2. Зависимость плотности стекол от состава

Данные на рис. 2 приводят к выводу, что по влиянию на плотность как BaO, так и SnO₂ очень близки друг к другу. Это обусловлено близкими значениями молярной массы оксидов. Следовало ожидать, что и зависимость показателя преломления от состава будет иметь идентичный характер. Однако сравнение зависимостей плотности и показателя преломления выявило некоторые различия (рис. 3).

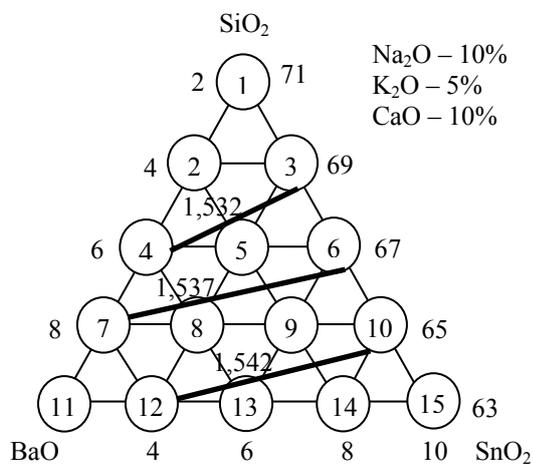


Рис. 3. Зависимость показателя преломления стекол от состава

Если на плотность наибольшее влияние оказывает BaO, то на показатель преломления – SnO₂. Величина показателя преломления в составах стекол, содержащих 63–67% SiO₂ при суммарном содержании BaO + SnO₂ 10–12%, составляет 1,535–1,545, что отвечает требованиям для хрустальных стекол.

Обращает на себя внимание сравнительно невысокие значения микротвердости экспериментальных стекол, которые в зависимости от

состава изменяются в пределах от 3700 до 4400 МПа, что дает основание предполагать возможность использования различных способов механической обработки для декорирования изделий.

Невысокие значения микротвердости стекол могут быть обусловлены особенностями встраивания ионов олова в кремнекислородную структурную сетку. Величина ионного радиуса Sn⁴⁺ составляет 0,067 нм, при таком значении следует ожидать проявления координационных чисел 6 и 4 и, как следствие, формирование групп [SnO₆] и [SnO₄]. В тетраэдрическом окружении олово может выступать в роли иона, замещающего ион Si⁴⁺ и встраивающегося в кремнекислородную структурную сетку. Устойчивости групп [SnO₄] способствует наличие в стекле крупных катионов. Поскольку суммарное количество BaO и K₂O как оксидов с крупными катионами (ионный радиус K⁺ 0,133 нм, Ba²⁺ 0,138 нм) в исследуемых стеклах превышает содержание SnO₂, можно предположить, что олово в матрице стекла присутствует в основном четырехкоординированном состоянии. Так как по своим размерам тетраэдр [SnO₄] существенно превышает размер тетраэдра [SiO₄], встраивание групп [SnO₄] в кремнекислородную структурную составляющую приводит к значительным деформационным искажениям и, как следствие, к снижению прочностных характеристик стекол.

В табл. 2 приведены пределы изменения оптических и физико-химических свойств синтезированных стекол. По наиболее оптимальному сочетанию свойств стекол рекомендуются составы, содержащие 6–8% BaO и 4–8% SnO₂ при концентрации SiO₂ не выше 67%. При этом подтверждено положительное влияние SnO₂ на такие свойства силикатных стекол, как плотность, показатель преломления, химическая устойчивость.

Таблица 2

Свойства синтезированных стекол

| Свойства | Пределы изменения свойств |
|--|---------------------------|
| Склонность к кристаллизации | Отсутствует |
| Температура начала размягчения, °С | 580–620 |
| ТКЛР · 10 ⁷ , К ⁻¹ | 89,5–95,9 |
| Плотность, кг/м ³ | 2690–2750 |
| Микротвердость, МПа | 3700–4400 |
| Водостойкость (по потере массы), мг/г | 0,36–0,63 |
| Показатель преломления | 1,535–1,570 |
| Дисперсия Δn · 10 ⁵ | 930–960 |

По сравнению с циркониевобариевыми составами оловобариевые стекла имеют более низкую температуру начала размягчения, микротвердость и более высокую химическую устойчивость, однако несколько уступают по показателю преломления.

Заключение. Введение SnO_2 в составы сортовых стекол способствует повышению плотности стекол, показателя преломления, дисперсии и химической устойчивости. При этом снижается микротвердость стекол, что обеспечивает возможность использования механических способов декорирования стеклянных изделий. Установлена область оптимальных составов стекол с введением SnO_2 в количестве 4–8% и BaO 7–10% для получения сортовых стекол, близких по оптическим свойствам к хрустальным.

Литература

1. Гигиенические нормативы химических веществ в окружающей среде / под общ. ред. В. В. Семенковой. – СПб.: Профессионал, 2005. – 762 с.
2. Федорова, В. А. Производство сортовой посуды / В. А. Федорова, Ю. А. Гулоян. – М.: Легкая и пищевая пром., 1983. – 182 с.
3. Гулоян, Ю. А. Выработка выдувных изделий из стекла / Ю. А. Гулоян. – М.: Стройиздат, 1988. – 254 с.
4. Юдин, Н. А. Технология стеклотары и сортовой посуды / Н. А. Юдин, А. И. Запорожский. – М.: Высш. шк., 1970. – 256 с.
5. Стекло, не содержащее свинца, и посуда и декоративные хрустальные изделия из него: пат. 2129100 Рос. Федерации, МПК6 С 03 С 3/085 / А. В. Поликарпов. – № 94044493/03; заявл. 10.12.1993; опубл. 20.04.1999.
6. Стеклаемая смесь для высокосортного стекла: пат. 2137725 Рос. Федерации, МПК6 С 03С3/078 / Д. Боски, Ф. Палоски. – № 97111785/03; заявл. 11.12.1995; опубл. 20.09.1999.
7. Бессвинцовое и безбариевое хрустальное стекло с высоким светопропусканием: пат. 2102345 Рос. Федерации, МПК6 С 03 С 3/097 / Ш. Глазверке. – № 93004837/03; заявл. 09.04.1993; опубл. 20.01.1998.
8. Стекло: пат. 2132300 Рос. Федерации, МПК6 С 03 С 00 3/95 / А. П. Сивко. – № 94032198; заявл. 01.04.2006; опубл. 07.10.2007.
9. Хрустальное стекло: пат. 2311362 Рос. Федерации, МПК6 С 03 С 3/102 / Ю. А. Щепочкина. – № 2006116023/03; заявл. 10.05.2006; опубл. 27.11.2007.
10. Хрустальное стекло: пат. 2312078 Рос. Федерации, МПК С 03 С 3/102 / Ю. А. Щепочкина. – № 2006121125/03; заявл. 12.06.2006; опубл. 10.12.2007.
11. Бессвинцовое хрустальное стекло: пат. 10999 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 03С 3/076 / И. М. Терещенко, Л. Г. Шишканова, М. В. Дяденко. – № а20070135; заявл. 08.02.2007; опубл. 30.08.2008.
12. Циркониевое стекло для производства высококачественной сортовой посуды / В. Ю. Гойхман [и др.] // Стекло мира. – 2007. – № 1. – С. 54–55.
13. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 350 с.
14. Бобкова, Н. М. Разработка составов сортовых стекол с повышенными светотехническими характеристиками / Н. М. Бобкова, Е. А. Крутикова // Стекло и керамика. – 2010. – № 2. – С. 5–7.
15. Зайонц, Л. А. Влияние различных факторов на свойства высококремнеземистых стекол, содержащих окислы элементов IV группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева / Л. А. Зайонц, Ю. В. Рогожин // Стекло. – 1972. – № 2. – С. 20.
16. Павлушкин, Н. М. Основы технологии ситаллов / Н. М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1988. – 256 с.
17. Электродные свойства стекол систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ / А. И. Парфенов [и др.] // Физика и химия стекла. – 1977. – Т. 3, № 2. – С. 161–167.
18. Тыкачинский, И. Д. Изучение начальных стадий кристаллизации стекол с помощью спектроскопии ядерного гамма-резонанса / И. Д. Тыкачинский, Я. А. Федоровский, Э. П. Дайн // Физико-химические основы получения новых жаростойких неорганических материалов: тезисы докладов XII научной сессии Совета. – Тбилиси, 1970. – С. 135–136.
19. Исследование влияния термообработки на структуру и свойства продуктов кристаллизации оловотитансодержащего стекла пироксенового состава / Л. А. Жунина [и др.] // Стекло. – 1978. – Вып. 7. – С. 78–84.
20. Скрипко, Г. Г. Исследование влияния температурно-временных условий термообработки на некоторые свойства оловосодержащих стекол // Стекло. – 1979. – Вып. 8. – С. 88–92.
21. Бобкова, Н. М. Кристаллизация стекол системы $\text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, модифицированных SnO_2 / Н. М. Бобкова, Н. М. Кузьменкова // Стекло и керамика. – 2008. – № 11. – С. 11–14.

Поступила 31.03.2010