Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. В. ВАРГИН

ОКРАШЕННОСТЬ ТИТАНОВЫХ СТЕКОЛ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 28 III 1955)

Двуокись титана, введенная в состав стекла, сообщает ему ряд ценных свойств. Широкому применению двуокиси титана препятствует, однако, желтая окраска этих стекол ([1–4]), усиливающаяся при увеличении содержания титана в стекле.

Для установления причины окрашенности титансодержащих стекол нами были проведены две серии варок стекол. Составы стекол приведены в табл. 1. Окись цинка вводилась с целью предупредить образование сульфидной окраски ([1]). Шихтные материалы применялись технически чистые; кремнезем вводился в виде кварцевой муки с содержанием окислов железа менее 0,01%. Варка стекол производилась в кварцевых тиглях при нейтральной атмосфере печи. Измерения спектрального поглощения стекол производились на спектрофотометре СФ-4. Результаты измерений представлены на рис. 1.

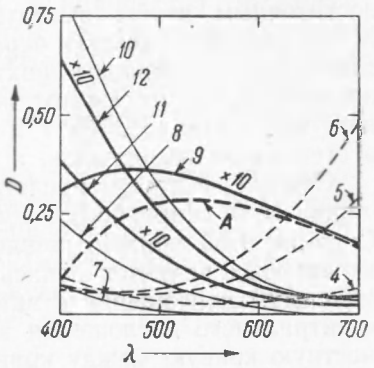


Рис. 1. Оптическая плотность *D*. Цифры на кривых — номера стекол согласно табл. 1

Как видно из табл. 1, стекла, не содержащие титана, в шихты которых не добавлялось железо, практически бесцветны (№№ 1—3). Стекла с добавкой 0,2% Fe_2O_3 (№№ 4—6, табл. 1 и рис. 1) имеют окраску, характерную для окислов железа ([1]). Стекло № 4, в шихту которого введена селитра, имеет зеленую окраску, характерную для стекла с преобладанием окиси железа. По мере создания в шихте более восстановительных условий окраска усиливается, становится сине-зеленой (№ 5) и, наконец, яркоголубой (№ 6).

Спектральное поглощение и окраска стекол, содержащих двуокись титана (II серия), резко отличаются от I серии стекол. Лишь стекло № 7

Таблица 1

I серия. Состав стекла: SiO_2 70%; ZnO 10%; Na_2O 20%

Добавки	№№ стекол					
	1	2	3	4	5	6
Fe_2O_3, %	—	—	—	0,2	0,2	0,2
Селитра, %	+	—	—	+	—	—
Уголь, %	—	0,1	0,5	—	—	0,1
Окраска в толщ. 20мм	Бесцв.	Бесцв.	Бесцв.	Св. зел.	Сине-зел.	Ярк. голуб.

II серия. Состав стекла: SiO_2 52%; TiO_2 20%; ZnO 10%; Na_2O 18%

Добавки	№№ стекол					
	7	8	9	10	11	12
Fe_2O_3, %	—	—	—	0,2	0,2	0,2
Селитра, %	+	—	—	+	—	—
Уголь, %	—	0,1	0,5	—	—	0,1
Окраска в толщ. 20мм	Бесцв.	Сл. желт.	Непрозр.	Желт.	Желт-корич.	Желт-корич.

($Fe_2O_3 < 0{,}01\%$), сваренное с добавкой селитры, практически бесцветно. При добавке в шихту 0,1% угля появляется слабая желтая окраска (№ 8). Стекла, в шихту которых добавлялось 0,2% Fe_2O_3, имеют желтую или желто-коричневую окраску (№№ 10—12). Окраска усиливается по мере создания в шихте более восстановительных условий.

Из приведенных данных следует, что желтая окраска титансодержащих стекол обусловлена наличием в стекле закиси железа. При наличии в стеклах двуокиси титана голубая окраска, сообщаемая закисью железа обычным силикатным стеклам, изменяется на весьма интенсивную желтую (№№ 11, 12).

Из сравнения кривых спектрального поглощения стекол №№ 7 и 10 (рис. 1) следует, что появление сильной желтой окраски в титансодержащем стекле обусловлено только добавкой окиси железа в количестве 0,2%. Как известно, получение всего находящегося в стекле железа только в виде окиси невозможно и, даже при варке стекол в окислительных условиях, 5—10% железа переходит в закись ([1]). Таким образом, в стекле № 7 закиси железа содержится не менее 0,0005%, а в стекле № 10 не менее 0,01%. Этих количеств закиси железа оказалось вполне достаточным, чтобы вызвать в стекле № 7 едва заметную, а в стекле № 10 сильную желтую окраску. Стекла, аналогичные №№ 7 и 10, но сваренные с добавкой в шихты 0,1% угля (№№ 8 и 12), окрашены более интенсивно, но имеют тот же характер кривых спектрального поглощения, что и стекла №№ 7 и 10. Это показывает, что природа красителя в стеклах не изменилась, а лишь увеличилась его концентрация (FeO).

Особый интерес представляет кривая спектрального поглощения стекла № 9, сваренного с большой добавкой восстановителя (0,5% угля). Судя по этой кривой, стекло должно содержать два красителя, одним из которых является закись железа. Второй краситель должен иметь максимум поглощения в видимой части спектра. Для получения кривой спектрального поглощения второго красителя необходимо получить разностную кривую между кривой спектрального поглощения стекла № 9 и кривой закиси железа в титановом стекле (№№ 8, 11). На рис. 1 приведена полученная таким образом кривая *A* спектрального поглощения второго красителя. Характер спектральной кривой весьма близок к спектральной кривой Ti_2O_3 в фосфатном стекле ([1]). Расчет цвета показывает, что стекло в толщине 8 мм должно иметь сине-фиолетовую окраску, характерную для низших окислов титана ([5]).

Таким образом, для образования низших окислов титана в стекле необходимо сильное восстановление, не имеющее места в обычных условиях варки стекла. Резкое изменение характера спектрального поглощения закиси железа в титансодержащих стеклах обусловлено, повидимому, большой поляризующей способностью иона титана, что способствует переходу окрашивающей в голубой цвет группы двухвалентного железа [FeO_6] в группу [FeO_4], окрашивающую в желтый цвет. Как известно, уплотнение кислородной оболочки вокруг центрального красящего иона вызывает смещение максимума поглощения в сторону коротких волн и появление желтой окраски ([6]).

Из изложенного следует, что для получения в производственных условиях неокрашенных титансодержащих стекол необходимо применять сырьевые материалы, по возможности свободные от соединений железа, и проводить варку в окислительных условиях.

Поступило
14 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Варгин, Производство цветного стекла, 1940, стр. 114—131. [2] Р. Г. Темпельман, Легк. пром., № 8 (1953). [3] W. Colbert, J. Am. Ceram. Soc., **29**, No. 2, 45 (1946). [4] A. Dietzel, R. Boncke, Glasstechn. Ber., **19**, 217 (1941). [5] К. Г. Куманин, Тр. Гос. иссл. керам. инст., 6 (1927). [6] A. Dietzel, Naturwiss., **23**, 537 (1941).