

VPLYV PRÍDAVKOV NA KRYŠTALIZÁCIU BOROKREMIČITÝCH SKIEL

IVAN VOJTAŠŠÁK

Chemickotechnologická fakulta SVŠT, 880 37 Bratislava, Jánská 1

Došlo 7. 9. 1977

Bola sledovaná kryštalizácia skiel v sústave $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ so zložením v oblasti metastabilného sublikvidusového odmiešania (SI) a mimo tejto oblasti (SII). Ako prídavky sa použili v smaltárskej praxi používané LiF , NaF , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , ktoré sa používajú na stabilizáciu anatasovej modifikácie a prídavok Fe_2O_3 . Anatas kryštalizuje len v skle SI, prídavok Fe_2O_3 do skla SI a zloženie SII spôsobuje kryštalizáciu rutilu.

Metódou EPR sa zistilo, že prídavky LiF , NaF a čiastočne Na_3PO_4 vplyvajú na metastabilné odmiešanie a tým na nukleáciu anatasovej modifikácie. Prídavok Na_2SO_4 stabilizuje paramagnetické centrá iónov Fe^{3+} a Ti^{3+} , anióny SO_4^{2-} najvýraznejšie podporujú anatasovú modifikáciu zabudovaním sa do kryštálovej štruktúry. Prídavok Fe_2O_3 mení oxidačno-redukčnú rovnováhu, prítomné sú len centrá Fe^{3+} , ktoré nie sú ovplyvnené odmiešaním a kryštalizuje len rutilová modifikácia.

ÚVOD

Borokremičité sklotvorné systémy sú základom smaltárskych frít. Jednou z hlavných požiadaviek na smalt je jeho krycia mohutnosť a farebná stálosť. V titaničitých smaltoch sú tieto vlastnosti späté s mechanizmom kryštalizácie TiO_2 zo skloviny a s transformáciou anatasovej (A) na rutilovú (R) modifikáciu.

Ako sa zistilo [1], prítomnosť taveniny má rozhodujúci vplyv na premenu $A \rightarrow R$, okrem vlastnej premeny sa zistilo aj rozpúšťanie anatasu do taveniny, z ktorej následne kryštalizuje rutil. Vítanejšou formou je anatasová modifikácia, preto je snaha prídavkami ovplyvniť vlastnosti taveniny tak, aby sa zachovala táto forma. Výsledná kryštalizácia môže byť ovplyvnená týmito faktormi:

1. ovplyvnením viskozity a medzifázového napätia [2], [3];
2. ovplyvnením metastabilného odmiešania a tým aj nukleácie a rastu kryštálov vznikajúcej fázy [4], [5];
3. zabudovaním prídavných iónov do kryštálovej štruktúry vznikajúcich fáz [6], [7], [8];
4. ovplyvnením oxidačno-redukčnej rovnováhy [9], [10];
5. tvorbou nových zlúčenín, alebo tuhých roztokov [11].

Cieľom tejto práce bolo zistiť možný mechanizmus vplyvu prídavkov na kryštalizáciu TiO_2 v modelovom skle $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ (v ďalšom N—B—S—T). Uvedený systém je charakteristický širokou oblasťou metastabilného sublikvidusového odmiešania. Odmiešanie spôsobuje vznik paramagnetických centier, ktoré sú späté so vznikom iónu Ti^{3+} [12]. Odmiešanie a nukleácia mení koordináciu štruktúrnych jednotiek paramagnetického iónu Ti^{3+} . Preto sa ukázalo výhodné použiť metódu elektrónovej paramagnetickej rezonancie na sledovanie mechanizmu pôsobenia prídavkov na kryštalizáciu TiO_2 v borokremičitých sklotvorných systémoch.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Príprava skiel

Skla sa tavili v Pt tégliku v elektrickej peci z chemikálií Lachema, čistoty p.a. Mletý kremeň mal obsah SiO_2 99,99 % a použitý Fe_2O_3 bol v kvalite „čistý“.

Maximálna teplota tavenia bola 1200 °C. Sklo po utavení bolo ochladené vyliatím na kovovú platňu. Druhotné tepelné spracovanie sa robilo vo vertikálnej peci; sklo v množstve asi 2 g sa vyhrievало v Pt púzdrach pri zvolenej teplote ($\pm 1,5$ °C, vždy jednu hodinu).

Chemické zloženie skiel sa volilo tak, aby zloženie skla označeného SI ležalo v oblasti metastabilného sublikvidusového odmiešania a sklo SII ležalo mimo tejto oblasti.

Zloženie sledovaných skiel je uvedené v tabuľke I. Sledovali sa v praxi používané prídavky LiF , Na_2SO_4 , NaF , Na_3PO_4 a prídavok Fe_2O_3 .

Tabuľka I

Označenie a chem. zloženie (počítané) (v mol %)

Označenie skla	Na_2O	B_2O_3	SiO_2	TiO_2 (nad 100 %)	Prídavky (nad 100 %) skla SI 5T
SI	10	54	36	—	—
SI 5T	10	54	36	5	—
SI 5T 1 LiF	10	54	36	5	LiF 1
SI 5T 1 NaF	10	54	36	5	NaF 1
SI 5T 1 Na_2SO_4	10	54	36	5	Na_2SO_4 1
SI 5T 1 Na_3PO_4	10	54	36	5	Na_3PO_4 1
SI 5T 1 Fe_2O_3	10	54	36	5	Fe_2O_3 1,4
SII	30	42	28	—	—
SII 10 T	30	42	28	10	—
SII 20 T	30	42	28	20	—
SII 30 T	30	42	28	30	—

Podmienky merania

Spektrá EPR sa merali na prístroji Varian E-3. Rozsah magnetického poľa vzhľadom na stred 0,3246 T je 0,4 T. Modulačná amplitúda je 1×10^{-3} T. Výkon klystróna je 25 mW. Meralo sa pri teplote 293 K.

Rtg. difrakčné záznamy sa registrovali prístrojom Mikrometa II s použitím CoK_α žiarenia za štandardných podmienok.

Označenie spektier:

A — východiskové sklo,

B — sklo druhotne tepelne spracované — teplota 500 °C,

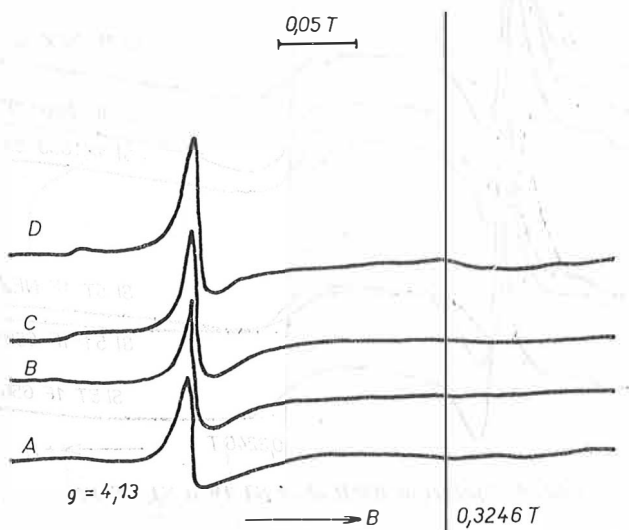
C — sklo spracované — teplota 700 °C,

D — sklo spracované — teplota 500 a 700 °C.

Sklá vyhodnocované Rtg analýzou boli spracované pri teplote 600, 650, 700 a 750 °C.

Výsledky merania

Sklá SI a SII bez obsahu TiO_2 dávajú rovnaký štandardný tvar spektra EPR (sklo SI obr. 1). Takéto spektrum je popísané v literatúre [13], [14], [15]. Prídavok 1,4 mol % Fe_2O_3 do týchto skiel zintenzívňuje rezonančné signály, ale charakter spektier nemení (sklo SI 1F a SI 5T1F obr. 2). Takéto spektrum obsahuje 3 rezonančné absorpčné línie s hodnotami g faktora 6; 4,13; a 2. Tieto rezonančné línie sú pripisované jednako tetraedricky koordinovaným jednotkám $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$ (pre $g = 6$ a 4,13), jednak oktaedricky koordinovaným jednotkám $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$ v strede magnetického poľa.



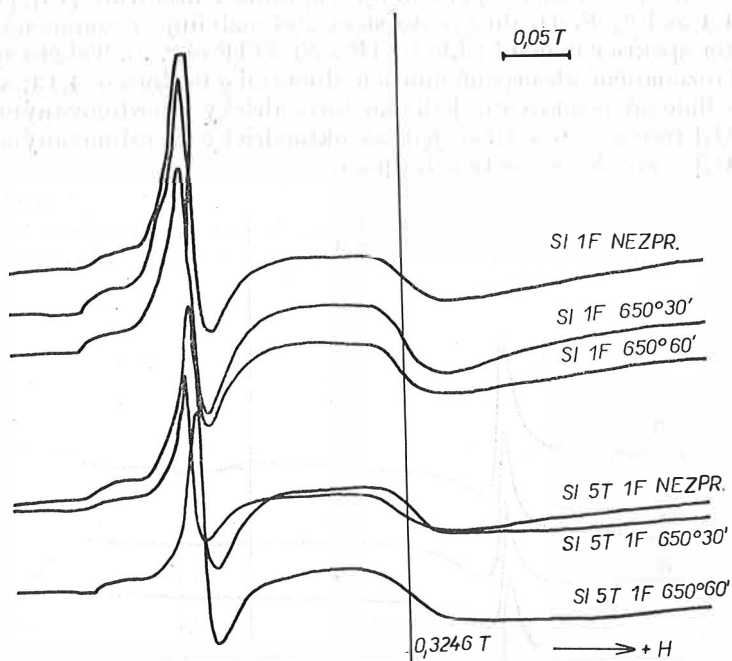
Obr. 1. Spektrum EPR skla SI.

Sklo SI s prídavkom TiO_2 dáva zmenený tvar spektra EPR (obr. 3). To svedčí o silnom vplyve iónu Ti^{4+} na štruktúrne pomery v skle. Úzky signál s $g = 4,13$ je potlačený a objavuje sa nový signál v strede magnetického poľa s hodnotou $g = 1,99$. Tento signál sa priradzuje iónu Ti^{3+} v oktaedrickom komplexe [15].

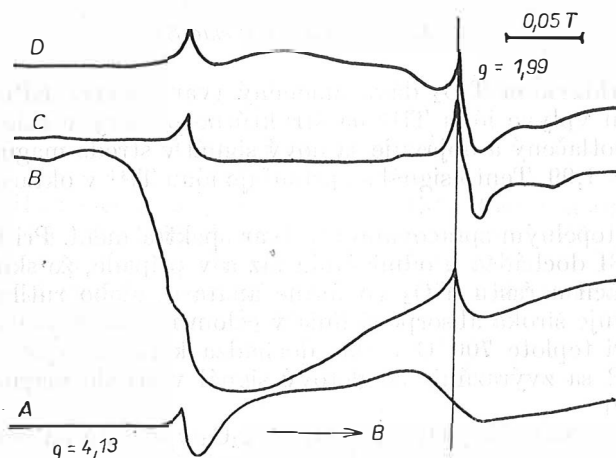
Druhotným tepelným spracovaním sa tvar spektra mení. Pri teplotách nad 450 °C v skle SI dochádza k odmiešaniu fáz a v prípade, že sklo obsahuje aj TiO_2 , k nukleácii a rastu TiO_2 vo forme anatasu, alebo rutilu. Na spektre EPR sa prejavuje široká absorpčná línia v celom meranom magnetickom poli (krivka B). Pri teplote 700 °C v skle dochádza k rastu kryštálov TiO_2 . Na spektrách EPR sa zvyrazňuje singletový signál v strede magnetického poľa (spektra C a D).

Prídavky LiF , NaF , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 a Fe_2O_3 vplyvajú na priebeh a intenzitu štruktúrnych zmien pri metastabilnom odmiešaní, pri nukleácii a raste kryštalickej fázy TiO_2 . Tieto zmeny sa prejavujú na spektrách EPR.

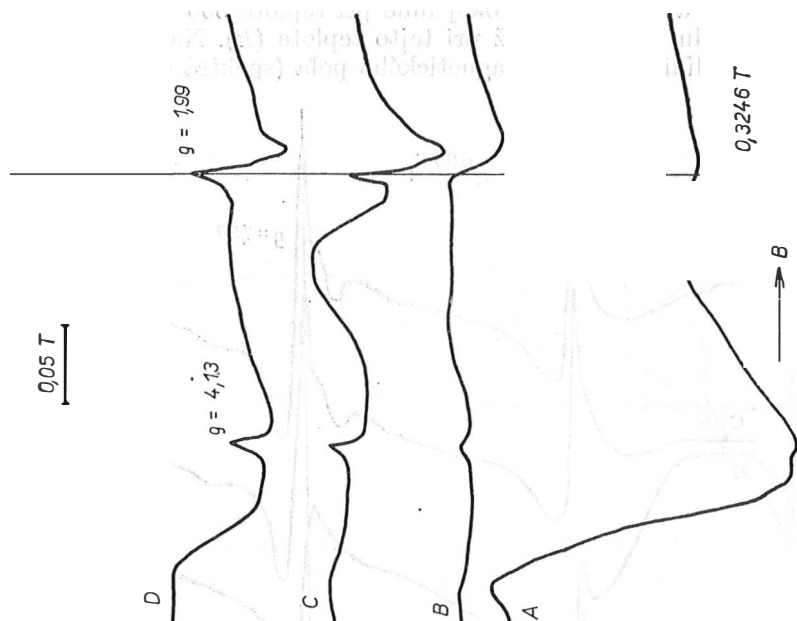
Prídavok 1 mol % LiF (obr. 4) spôsobuje, že spektrum EPR východiskového skla prejavuje širokú absorpčnú líniu v celom rozsahu magnetického poľa (A). Druhotným spracovaním pri 500 °C sa táto línia stáva menej intenzívnou (B) a na spektre EPR začína sa objavovať úzka absorpčná línia v strede magnetického poľa. Singletová línia s $g = 4,13$ znova sa objavuje na spektrách skiel spracovaných pri teplote 700 °C (C). Podobný vplyv má i NaF (obr. 5).



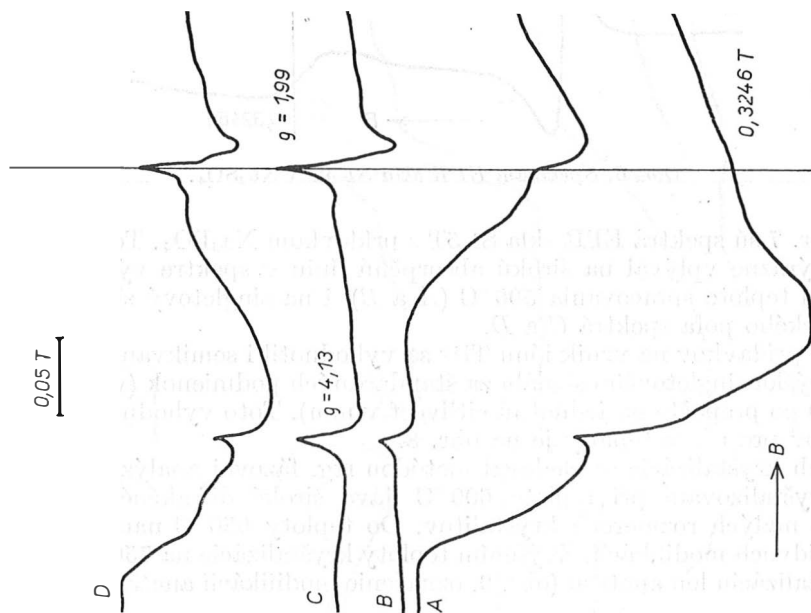
Obr. 2. Spektrum EPR skiel SI 1F a SI 5T 1F.



Obr. 3. Spektrum EPR skla SI 5T.

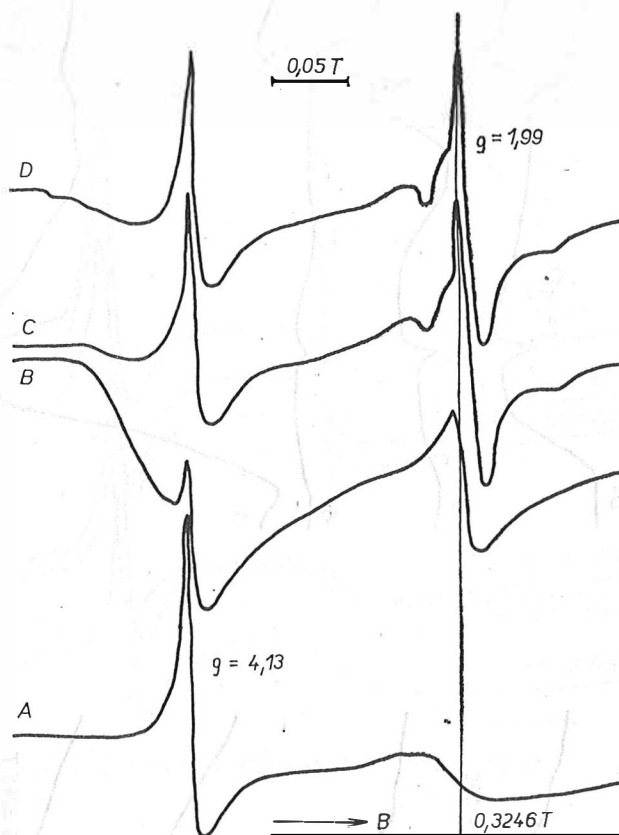


Obr. 5. Spektrum EPR skla SI 5T 1 NaF.



Obr. 4. Spektrum EPR skla SI 5T 1 LiF.

Osobitný vplyv má prídavok Na_2SO_4 (obr. 6). Je to zvýraznenie singletového signálu s $g = 4,13$ a potlačenie širokej línie pri teplote 500°C a zvýraznenie singletového signálu s $g = 1,99$ už pri tejto teplote (B). Na tento signál sa transponuje nová línia v strede magnetického poľa (spektrá C a D).

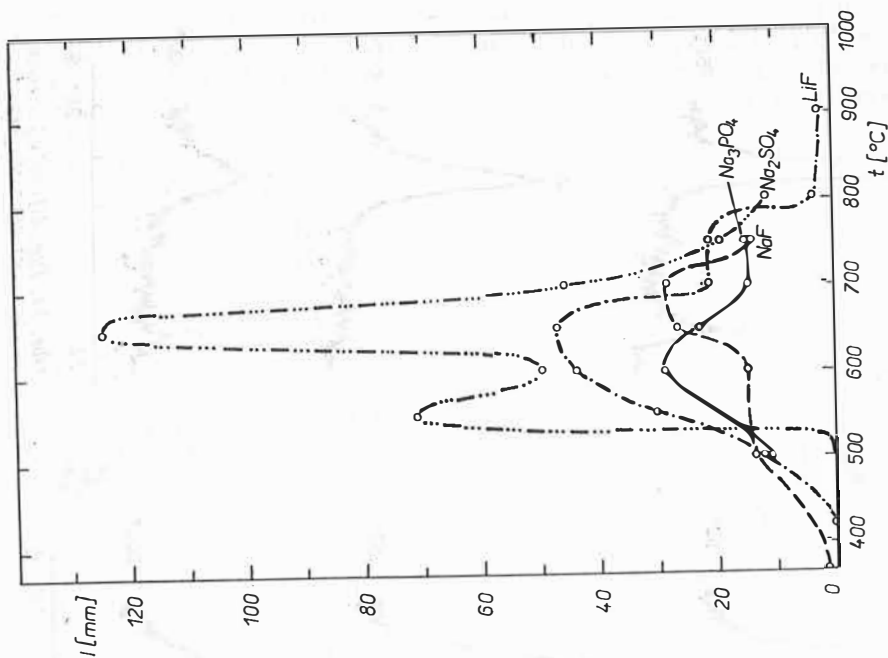


Obr. 6. Spektrum EPR skla SI 5T 1 Na_2SO_4 .

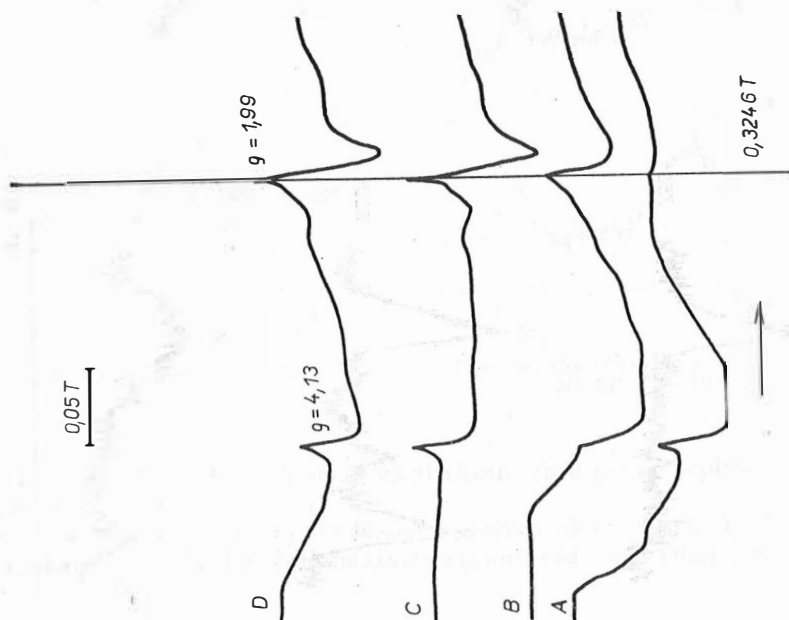
Na obr. 7 sú spektrá EPR skla SI 5T s prídavkom Na_3PO_4 . Tento prídavok menej výrazne vplýval na širokú absorpčnú líniu v spektre východiskového skla i pri teplote spracovania 500°C (A a B), i na singletový signál v strede magnetického poľa spektrá C a D.

Vplyv prídavkov na vznik iónu Ti^{3+} sa vyhodnotil i semikvantitatívne. Merala sa výška singletového signálu za štandardných podmienok (výška singletu $g = 1,99$ po prepočte na jednotnú citlivosť v mm). Toto vyhodnotenie vplyvu prídavkov pre rôzne teploty je na obr. 8.

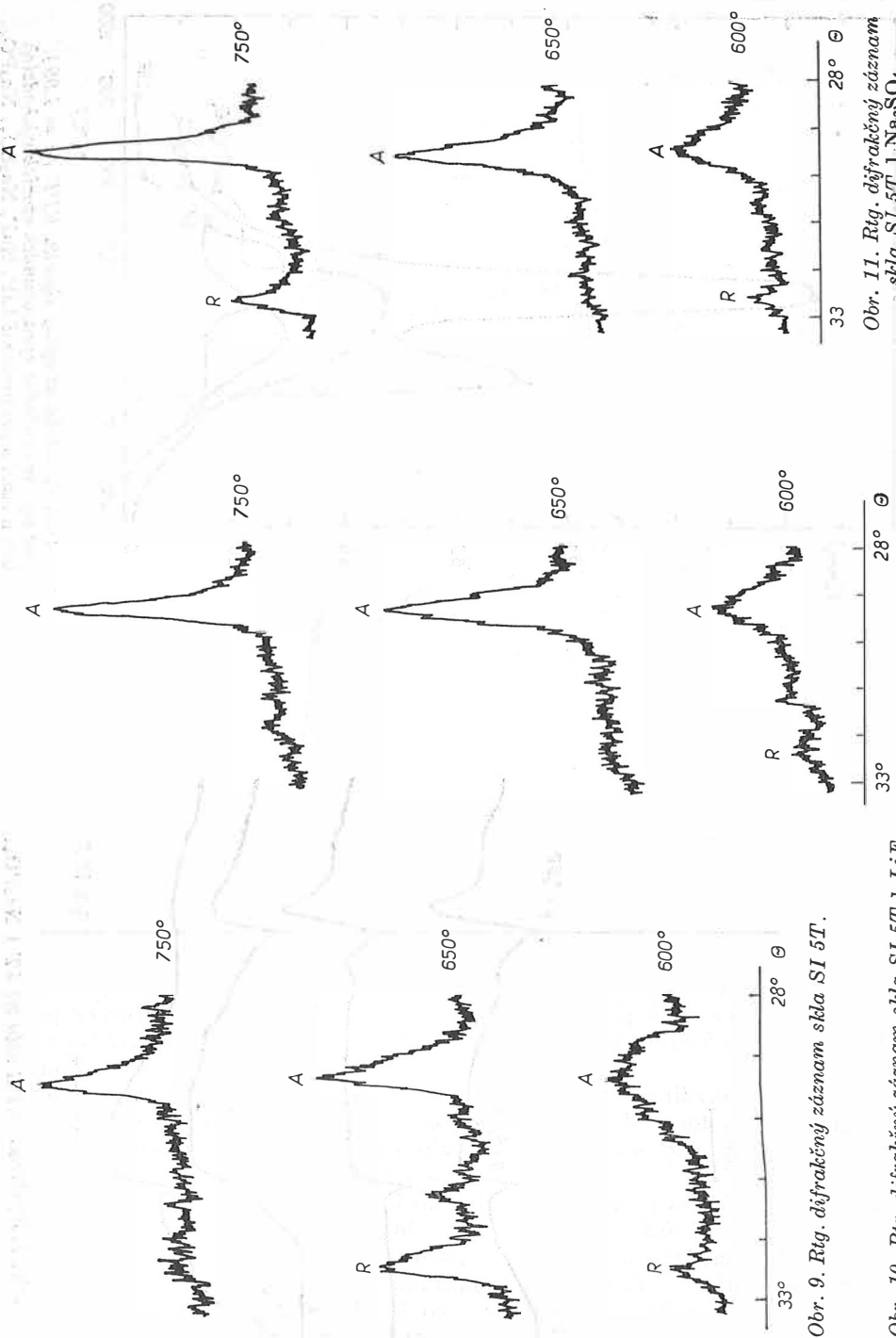
Priebeh kryštalizácie sa sledoval metódou rtg. fázovej analýzy. Sklo SI 5T po vykryštalizovaní pri teplote 600°C dáva široké difrakčné maximá, čo svedčí o malých rozmeroch kryštálov. Do teploty 650°C nachádzame maximá obidvoch modifikácií. Zvýšením teploty kryštalizácie na 750°C dosiahneme kryštalizáciu len anatasu (obr. 9, označenie modifikácií anatas A a rutil B).



Obr. 8. Závislosť výšky signálu EPR ($g = 1,99$) na teplote druhej spracovaných vzoriek východných skiel a skiel s prídavkami LiF, NaF, Na_2SO_4 , Na_3PO_4 .

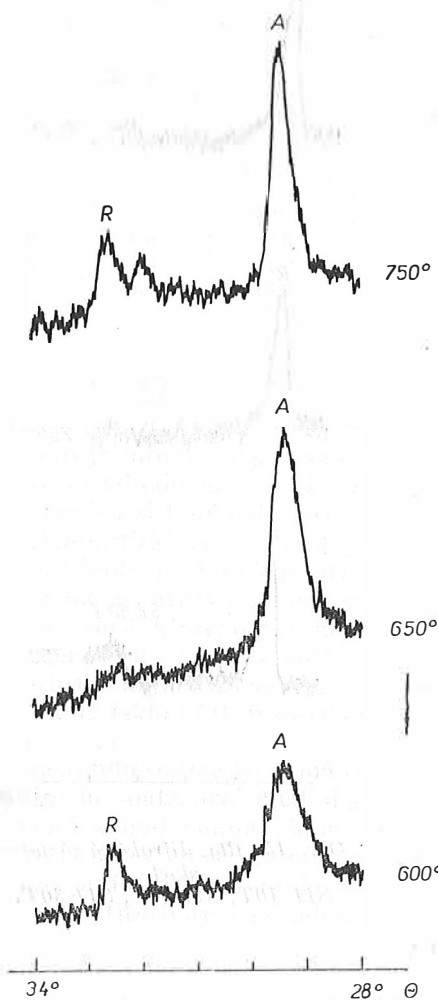


Obr. 7. Spektrum EPR skla SI 5T1 Na_3PO_4 .

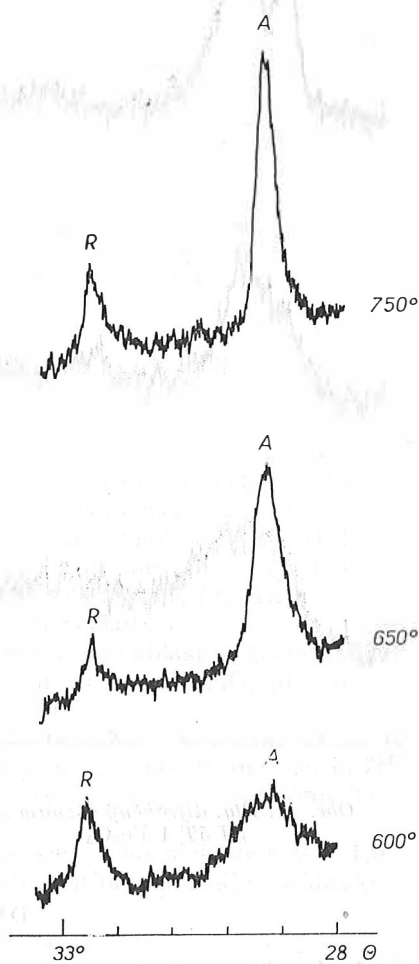


Obr. 11. Rtg. difrakčný záznam skla SI 5T + Na₂SO₄.

Prídavok LiF (obr. 10) a Na_2SO_4 (obr. 11) potláča v najväčšej miere vznik rutilu v prvotných fázach kryštalizácie. Menší vplyv majú NaF a Na_3PO_4 (obr. 12 a 13). Prídavok 1,4 mol % Fe_2O_3 úplne potláča vznik anatasovej modifikácie, v skle kryštalizuje len rutil (obr. 14). Rovnako len rutil kryštalizuje



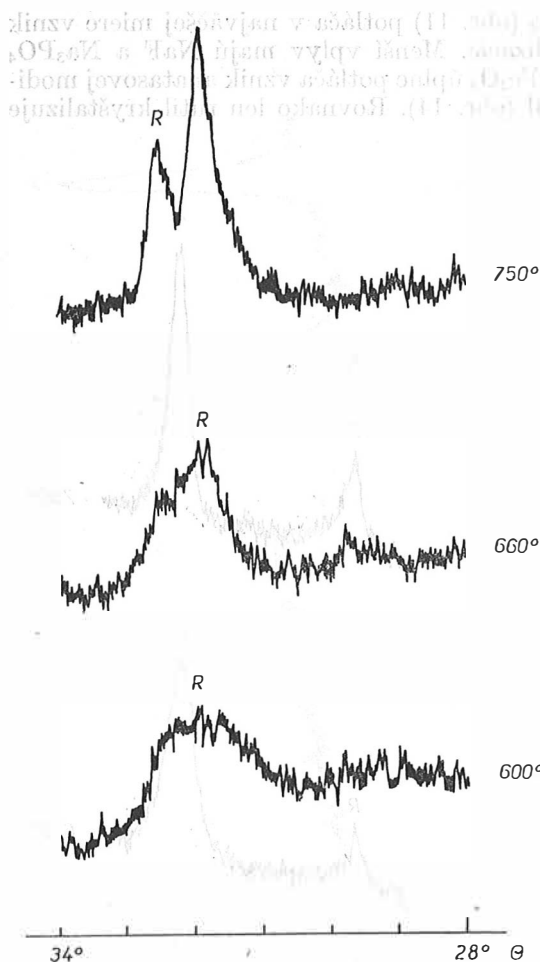
Obr. 12. Rtg. difrakčný záznam skla SI 5T1 s NaF.



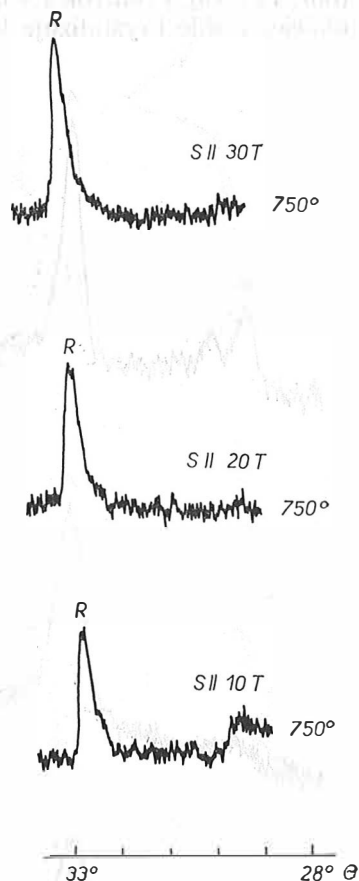
Obr. 13. Rtg. difrakčný záznam skla SI 5T1 s Na_3PO_4 .

v skle SII obsahujúcom TiO_2 , kedy prvá zistiteľná fáza je nad teplotou kryštalizácie 700°C (obr. 15).

Výsledky semikvantitatívnej rtg fázovej analýzy sú v tabuľke II. Merali sa príslušné plochy pod difrakčnými maximami (mm^2) pre anatas $d_{hkl} = 0,351 \text{ nm}$; pre rutil $d_{hkl} = 0,324 \text{ nm}$.



Obr. 14. Rtg. difrakčný záznam skla
SI 5T 1 Fe_2O_3 .



Obr. 15. Rtg. difrakčný záznam
skiel
SII 10T, SII 20T, SII 30T.

DISKUSIA

Prídavky, ktoré pôsobia na kryštalizáciu skla SI, môžeme rozdeliť na prídavky podporujúce odmiešanie (LiF , NaF , čiastočne Na_3PO_4), na prídavky, ktorých anión sa zabudováva do kryštalickej fázy (Na_2SO_4) a na prídavky ovplyvňujúce oxidačno-redukčnú rovnováhu (Fe_2O_3).

Pôsobenie fluoridov je zreteľné už vo východiskových sklách (obr. 4 a 5A). Odmiešanie spôsobuje zmenu symetrie lokálnych polí paramagnetických iónov Fe^{3+} a Ti^{3+} a tým i zmenu šírky rezonančných línií. Je to zvlášť výrazné pre ióny Ti^{3+} [16].

Najvýraznejší je vplyv Na_2SO_4 (obr. 6). Zvýrazňuje sa singletová línia s $g = 4,13$ vo východiskovom skle, rovnako je zreteľná táto línia i pri jej trans-

Tabuľka II

Vyhodnotenie vplyvu prídavkov rtg-fázovou analýzou
($d_{hk1} = 0,351$ nm anatas; $d_{hk1} = 0,324$ nm rutil)

Teplota	Sklo SI 5T		Prídavok									
			LiF		NaF		Na ₂ SO ₄		Na ₃ PO ₄		Fe ₂ O ₃	
600	A	R	A	R	A	R	A	R	A	R	A	R
650	512	102	511	154	740	162	428	60	640	527	—	637
750	440	238	1217	50	1350	56	1316	33	1175	135	—	595
800	315	54	1470	75	1245	195	1200	305	1350	463	—	1153
	neurč.		0,1	55	584	590	143	144	200	466	neurč.	
Koeficient pomeru plôch A/R												
600	5,0		3,3		4,6		7,1		1,2			
650	1,8		24,3		24,1		39,9		8,7			
750	5,8		19,6		6,4		3,9		2,9			
800			0,002		1,0		1,0		0,4			

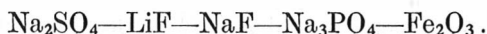
pozícií na širokú líniu (krivka *B*). To nasvedčuje o stabilizácii štruktúrnych centier Fe^{3+} , na ktoré odmiešanie v tomto prípade pôsobí menej výrazne. Rovnako je intenzívnejšia singletová línia v strede magnetického poľa, čo je spôsobené zabudovaním sa iónov SO_4^{2-} do anatasovej fázy.

Anatas bol zistený len v prípade skla, v ktorom dochádza k metastabilnému odmiešaniu. Prídavok 1,4 mol % Fe_2O_3 zapríčiňuje kryštalizáciu len rutilu. Vnesenie takéhoto prídavku posúva oxidačno-redukčnú rovnováhu, metastabilné odmiešanie nenaruša paramagnetické centrá iónov Fe^{3+} , nevzniká Ti^{3+} , kryštalizuje len rutil, ktorého difrakčné maximum je zdvojené (obr. 14). Takýto rutil má krémovožltý farebný odtieň, preto je v praxi nežiadúci.

V prípade kryštalizácie skla, ktorého zloženie je mimo oblasť metastabilného odmiešania (sklo SII), nezistilo sa odmiešanie ani po pridaní TiO_2 (do 30 %), sklo kryštalizuje pri vyššej teplote a len ako rutil.

Metastabilné odmiešanie má podstatný vplyv na mechanizmus nukleácie a na stabilizáciu anatasovej modifikácie. Požadovaný modrý odtieň anatasu je zapríčinený zabudovaním iónov Ti^{3+} do štruktúry anatasu. Vznik iónu Ti^{3+} priamo súvisí s procesom odmiešania v skle.

Porovnaním vplyvu prídavkov na vznik singletového signálu s $g = 1,99$ a semikvantitatívnym posúdením anatas a rutil zistíme, že vplyv prídavkov klesá v poradí



Z Á V E R Y

Sledovala sa kryštalizácia skiel v systéme $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$. Ukázalo sa, že použité prídavky vplyvajú rozdielnym mechanizmom na vznik anatasovej modifikácie. Je to ovplyvnenie metastabilného odmiešania (LiF, NaF, Na_3PO_4). Toto odmiešanie zapríčiňuje vznik iónu Ti^{3+} , ktorý podstatne vplyva na farebnú charakteristiku kryštálov anatasu. Najvýraznejší z prídavkov na vznik a stabilizáciu anatasovej modifikácie je Na_2SO_4 , ktorý sa zabudováva do štruktúry anatasu.

Dôležitým poznatkom je zistenie, že prídavok Fe_2O_3 ovplyvňuje kryštalizáciu tak, že vzniká len rutil. V tomto prípade je to dôsledok ovplyvnenia oxidačno-redukčnej rovnováhy prídavkom Fe_2O_3 .

Priaznivý účinok prídavkov na vznik iónu Ti^{3+} a na vznik a stabilizáciu anataseovej modifikácie klesá v poradí



Podakovanie

Dovoľujem si podakovať Ing. S. Ďurovičovi, CSc., Ing. L. Omelkovi a Ing. K. Kazdovi za technickú pomoc a spolupracovníkom na Katedre chemickej technológie silikátov za podporu v práci.

Literatúra

- [1] Pach L., Vaniš M., Vojtaššák I.: *Silikáty* 18, 343 (1974).
- [2] Matrijenko V. N., Barinov Ju. D.: O vlijanii ščeločnych okislov na glušeniye titanovykh emalej. In: *Neorganičeskije steklovidnije pokrytia i materialy*, str. 309. Riga, Zinatne 1969.
- [3] Jeskov A. S., Smakota N. F.: O roli okisi kalcija v emalevykh steklach. In: *Neorganičeskije steklovidnije pokrytia i materialy*, str. 315. Riga, Zinatne 1969.
- [4] Vargin V. V., Smirnova G. P.: Titanovyje emali. In: *Neorganičeskije steklovidnije pokrytia i materialy*, str. 299. Riga, Zinatne 1969.
- [5] Rao C. N. R., Turner A., Honig J. M.: *J. Phys. Chem. Solids* 11, 173 (1959).
- [6] Schlossberger F.: *Z. Kristallogr.* 104, 358 (1942).
- [7] Barblan F.: *Helv. chim. acta* 27, 88 (1944).
- [8] Sullivan W. F., Coleman J. R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 645 (1963).
- [9] Shannon R. D., Firedberg A.: *Eng. Exp. Sta. Bullet.* 57, 44 (1964).
- [10] Vargin V. V., Popova L. B.: Svetlookrašennyye titanovyje emali dlja stal'noj posudy. In: *Neorganičeskije steklovidnije pokrytia i materialy*, str. 303. Riga, Zinatne 1969.
- [11] MacKenzie K. J. D.: *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* 74, 29 (1975).
- [12] Vojtaššák I., Vaniš M., Pach L.: *Proc. XI. Int. Glass Congr. I*, str. 103. Praha 1977.
- [13] Loveridge D., Parke S.: *Phys. Chem. Glasses* 12, 19 (1971).
- [14] Galimov D. G., Judin D. N., Jafajev N. R.: *Ž. Prikl. Spektrosk.* 19, 364 (1973).
- [15] Peterson F. E., Kurkjian C. R., Carnevale A.: *Phys. Chem. Glasses* 15, 52 (1974).
- [16] Abdrachmanov R. S., Ivanova T. A., Petuchov V. Ju.: *Fiz. Chim. Stekla* 2, 6 (1976).

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Иван Войташшак

Химико-технологический факультет Словацкого политехнического института
Братислава

Исследовали кристаллизацию стекол в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$. Состав стекол подбирали так, чтобы стекло обозначенное как SI находилось в области метастабильного расслоения, а стекло SII находилось вне этой области (состав стекол приводится в таблице 1).

Исследовали механизм действия добавок, применяемых в эмалировочном производстве для стабилизации анатасовой модификации (LiF , NaF , Na_2SO_4 , Na_3PO_4) и добавки Fe_2O_3 . Было установлено, что анатас образуется только в стекле SI. В этом стекле установили также присутствие ионов Ti^{3+} , оказывающих влияние на характеристику стекла и кристаллической фазы. Поэтому для исследования действия добавок использовались методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Добавки 1 мол. % LiF, NaF и частично Na_3PO_4 оказывали положительное влияние на интенсивность расслоения стекла SI, а в результате того даже на ион Ti^{3+} и анатас (рис. 4, 5, 7, спектры A, B).

Добавка Na_2SO_4 стабилизировала комплексы ионов Fe^{3+} ($g = 4,13$) и ион Ti^{3+} ($g = 1,99$) и встроилась в анатасовую структуру и таким образом вызвала ее стабилизацию.

Добавка 1,4 мол. % Fe_2O_3 в стекле SI вызвала кристаллизацию только рутиловой модификации, в то время как присутствие иона Ti^{3+} не было установлено. Такой добавкой смещается окислительно-восстановительное равновесие в системе. Подобным образом при кристаллизации стекла SII установили рутил.

Была установлена прямая зависимость между образованием иона Ti^{3+} и кристаллизацией анатасовой модификации. Благоприятное действие добавок понижается в последовательности

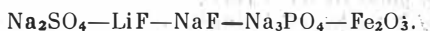


Рис. 1. Спектр ЭПР стекла SI.

Рис. 2. Спектр ЭПР стекол SI 1F и SI 5T 1F.

Рис. 3. Спектр ЭПР стекла SI 5T.

Рис. 4. Спектр ЭПР стекла SI 5T 1LiF.

Рис. 5. Спектр ЭПР стекла SI 5T 1NaF.

Рис. 6. Спектр ЭПР стекла SI 5T 1 Na_2SO_4 .

Рис. 7. Спектр ЭПР стекла SI 5T 1 Na_3PO_4 .

Рис. 8. Зависимость высоты сигнала ЭПР ($g = 1,99$) от температуры вторично обработанных проб исходных стекол и стекол с добавками LiF, NaF, Na_2SO_4 , Na_3PO_4 .

Рис. 9. Рентгеновская дифракционная запись стекла SI 5T.

Рис. 10. Рентгеновская дифракционная запись стекла SI 5T 1LiF.

Рис. 11. Рентгеновская дифракционная запись стекла SI 5T 1 Na_2SO_4 .

Рис. 12. Рентгеновская дифракционная запись стекла SI 5T 1NaF.

Рис. 13. Рентгеновская дифракционная запись стекла SI 5T 1 Na_3PO_4 .

Рис. 14. Рентгеновская дифракционная запись стекла SI 5T 1 Fe_2O_3 .

Рис. 15. Рентгеновская дифракционная запись стекол SII 10T, SII 20T, SII 30T.

THE EFFECT OF ADDITIONS ON THE CRYSTALLIZATION OF BOROSILICATE GLASSES

Ivan Vojtaššák

Chemico-Technological Faculty of the Slovak Technical University, Bratislava

Crystallization of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ was studied. The glass compositions were chosen so that the glass designated SI was in the range of metastable ligation and glass SII was beyond this range (the glass compositions are listed in Table 1).

The study was concerned with the functional mechanism of additions currently used in enamelling practice for the purpose of stabilizing the anatase modification (LiF, NaF, Na_2SO_4 , Na_3PO_4) and of the Fe_2O_3 addition. Anatase was found to be formed in glass SI only. Formation of the Ti^{3+} which affects the glass and crystalline phase characteristics was also established in this type of glass. The electron paramagnetic resonance method (EPR) was chosen for the purpose of studying the actual effects of the additions.

Additions of 1 mole percent LiF, NaF and partially Na_3PO_4 affected positively the separation intensity of glass SI and thus also formation of the Ti^{3+} ion and of anatase (Figs. 4, 5, 7, spectra A, B).

The Na_2SO_4 additon stabilized the Fe_3^{+} ionic complexes ($g = 4,13$) and the Ti^{3+} ion ($g = 1,99$), and having built itself into the anatase structure, has stabilized it.

An additon of 1.4 mole percent Fe_2O_3 to glass SI has brought about crystallization of the rutile modification only; the Ti^{3+} ion was not found. Such an addition displaces the oxidation-reduction equilibrium in the system. Rutile was likewise found during crystallization of glass SII.

A direct relationship has been established between the formation of the Ti^{3+} ion and crystallization of the anatase modification. The favourable effect of the additions decreases in the following order:

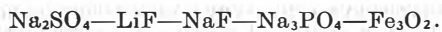


Fig. 1. EPR spectrum of glass SI.

Fig. 2. EPR spectrum of glasses SI 1F and SI 1F.

Fig. 3. EPR spectrum of glass SI 5T.

Fig. 4. EPR spectrum of glass SI 5T 1LiF.

Fig. 5. EPR spectrum of glass SI 5T 1 NaF.

Fig. 6. EPR spectrum of glass SI 5T 1 Na_2SO_4 .

Fig. 7. EPR spectrum of glass SI 5T 1 Na_3PO_4 .

Fig. 8. Height of EPR signal ($g = 1.99$) vs. temperature of secondarily treated samples of the initial glasses and those with additions of LiF, NaF, Na_2SO_4 , Na_3PO_4 respectively.

Fig. 9. X-ray diffractogram of glass SI 5T.

Fig. 10. X-ray diffractogram of glass SI 5T 1 LiF.

Fig. 11. X-ray diffractogram of glass SI 5T 1 Na_2SO_4 .

Fig. 12. X-ray diffractogram of glass SI 5T 1 NaF.

Fig. 13. X-ray diffractogram of glass SI 5T 1 Na_3PO_4 .

Fig. 14. X-ray diffractogram of glass SI 5T 1 Fe_2O_3 .

Fig. 15. X-ray diffractogram of glasses SII 10T, SII 20T, SII 30T.