

Caracterización de vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$

M. A. VILLEGAS, A. DE PABLOS, J. M. FERNANDEZ NAVARRO

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C.

Arganda del Rey (Madrid) España.

RESUMEN: Caracterización de vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Se han preparado seis vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ con contenidos de TiO_2 comprendidos entre 0 y 30% molar. Las muestras se han caracterizado térmica, química y mecánicamente; determinando sus coeficientes de dilatación, resistencia alcalina, microdureza y tenacidad. El estudio estructural y microestructural se ha llevado a cabo mediante espectroscopía infrarroja (IR) y microscopía electrónica de transmisión (MET), respectivamente.

Los vidrios preparados presentan coeficientes de dilatación menores que los correspondientes vidrios de silicato, así como mayor resistencia al ataque alcalino. La introducción progresiva de TiO_2 mejora las propiedades mecánicas de los vidrios, produce un aumento de sus índices de refracción e incrementa el tamaño de las fases separadas. Mediante espectroscopía IR se ha comprobado que los iones Ti^{4+} se encuentran en entornos octaédricos [TiO_6], actuando como modificadores de red.

PALABRAS CLAVE: Vidrios de silicotitanato, separación de fases, propiedades, espectros IR.

ABSTRACT: Characterization of glasses in the $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ system.

Six glasses in the $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ system with TiO_2 content ranging from 0 to 30 mol % were prepared. The samples were characterized thermal, chemical and mechanically. The structural and microstructural study were carried out by means of infrared spectroscopy (IR) and transmission electron microscopy (TEM), respectively.

Thermal expansion coefficients of the glasses prepared are smaller than those of silicate glasses, while alkaline resistance is higher. Mechanical properties, refractive index and phase separation size are enhanced by the introduction of TiO_2 . As IR spectroscopy indicates, Ti^{4+} ions are located in octahedral environments [TiO_6] as a network modifier.

KEY WORDS: Silicotitanate glasses, phase separation, properties, IR spectra.

1. INTRODUCCION

En los vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ se ha estudiado el efecto de la introducción de TiO_2 sobre determinadas propiedades físicas y ópticas (1-3). Fundamentalmente un aumento del contenido de TiO_2 da lugar a vidrios más densos y con mayores índices de refracción. También se ha estudiado la variación que experimentan los coeficientes de dilatación, viscosidades y las propiedades eléctricas de estos vidrios en función de su porcentaje de TiO_2 (4). En cuanto a sus propiedades mecánicas, se ha estudiado la influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ y de la concentración de TiO_2 en las propiedades elásticas así como su dependencia con la temperatura y presión (5).

Manghnani y col. (6) analizaron el efecto del contenido de TiO_2 en la relación de frecuencias de vibración por espectroscopía infrarroja. La simetría de las unidades tetraédricas [SiO_4] de la sílice pura disminuye con la incorporación tanto de TiO_2 como de Na_2O . Así pues, la incorporación de tales óxidos provoca en las vibraciones de tensión Si-O un desplazamiento hacia menores frecuencias y en las vibraciones de deformación Si-O-Si y O-Si-O ligeros desplazamientos hacia mayores frecuencias.

Otros sistemas de composición más compleja y que incluyen tanto Na_2O como TiO_2 y SiO_2 se han estudiado como precursores para materiales cerámicos y vitrocerámicos utilizables en recipientes para residuos radiactivos (7,8). La formación de fases cristalinas en vidrios de silicotitanato es relativamente fácil debido a la separación de fases que experimentan y a su nucleación posterior (3, 9,

10, 11). La alta durabilidad química de los vidrios de silicotitanato (11-13) se atribuye a la presencia de TiO_2 , debido a la formación de capas ricas en titanio difícilmente atacadas tanto en medio hidrolítico como en solución alcalina.

En el presente trabajo se han preparado vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ con contenidos de TiO_2 comprendidos entre 0 y 30% molar. En ellos se ha estudiado el papel que desempeña el TiO_2 tanto en aspectos estructurales como microestructurales. Asimismo, los vidrios se han caracterizado a través de la determinación de algunas de sus propiedades físicas y químicas: coeficiente de dilatación, densidad, índice de refracción, dureza, durabilidad química, etc.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las muestras

Las composiciones de los vidrios preparados se recogen en la tabla I y en la fig. 1. El TiO_2 se incorporó como óxido puro de la firma Fluka y el SiO_2 como arena de cuarzo. El 75% molar del Na_2O se incorporó como Na_2CO_3 Merck (reactivo para análisis) y el 25% molar como NaNO_3 Merck (reactivo para análisis). Las fusiones se llevaron a cabo en crisoles de platino-rodio en horno eléctrico a temperaturas comprendidas entre 1.300 y 1.500°C. Cada muestra se fundió al menos dos veces durante períodos de 1-2 h. Antes de la segunda fusión los vidrios se molieron con el fin de mejorar su homogeneidad final. El recocido se llevó a cabo en un intervalo de temperaturas entre 500 y 700°C, con velocidades de enfriamiento de $\sim 2^\circ\text{C min}^{-1}$.

TABLA I
COMPOSICIONES ESTUDIADAS DEL SISTEMA
Na₂O-TiO₂-SiO₂

Muestra N.º	% Na ₂ O		% TiO ₂		% SiO ₂	
	molar	peso	molar	peso	molar	peso
1	30	30,7	-	-	70	69,3
2	20	19,9	10	12,8	70	67,3
3	30	29,7	10	12,7	60	57,6
4	40	39,5	10	12,7	50	47,8
5	30	28,8	20	24,7	50	46,5
6	20	18,7	30	36,1	50	45,2

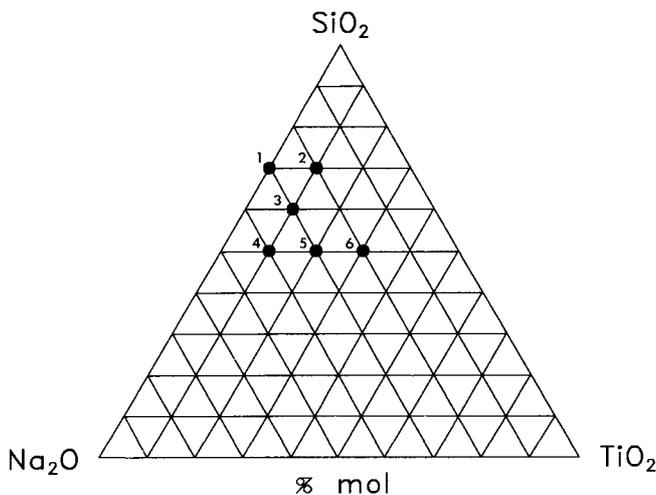


Fig. 1. Localización de las composiciones estudiadas del sistema ternario Na₂O-TiO₂-SiO₂.

Todos los vidrios son transparentes y, a excepción de la muestra 1, presentan una débil tonalidad amarillenta atribuible a la presencia de iones Ti⁴⁺ (14).

2.2 Caracterización de las muestras

Los espectros de absorción infrarroja (IR) se obtuvieron con un equipo FT-IR Nicolet en el intervalo de 400 a 1.500 cm⁻¹, mediante la técnica de pastillas de KBr anhidro. La microestructura y separación de fases se estudió con un microscopio electrónico de transmisión Philips modelo EM 300. Para ello se usaron réplicas directas de carbón, obtenidas a partir de fracturas recientes de los vidrios atacados durante 20 s con HF al 10% en volumen. La dilatación térmica de los vidrios se determinó con muestras recocidas y planoparalelas con equipos Netzsch modelos 402EP y P410. Las densidades se determinaron por el método de Arquímedes a 24,5°C, utilizando como líquido de inmersión agua destilada. Las medidas se repitieron al menos tres veces para cada muestra (precisión ±0,001 g cm⁻³). Los índices de refracción se midieron con refractómetro de Abbe modelo B de la firma Zeiss, utilizando como fuente luminosa una lámpara de sodio de λ = 589 nm. Se usó diiodometano como líquido de contacto. La durabilidad química se evaluó mediante ataques alcali-

nos (solución de NaOH 1 M y Na₂CO₃ 0,5 M) según la norma ISO 695 (15) sobre poliedros pulidos de las muestras. La dureza Vickers se midió con un microdurómetro Leitz, realizando indentaciones de 1,96 N durante 30 segundos sobre la superficie pulida de los vidrios.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Espectros de absorción IR

En las figs. 2, 3 y 4 se muestran los espectros de absorción IR de los vidrios preparados. En la fig. 2 se puede observar que el espectro del vidrio 1, sin TiO₂, presenta cuatro bandas: 1.071 y 759 cm⁻¹ que se asignan a las vibraciones de tensión Si-O-Si, 966 cm⁻¹ debida a las ten-

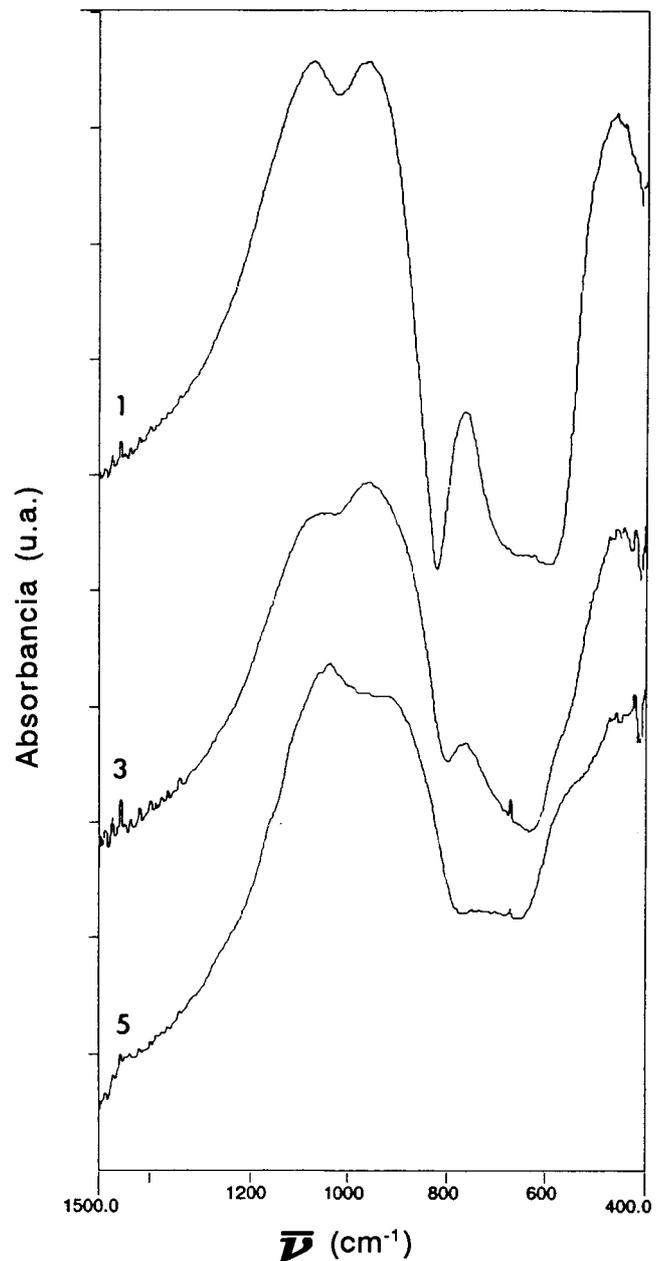


Fig. 2. Espectros de absorción IR de los vidrios 1, 3 y 5 (contenido de Na₂O constante).

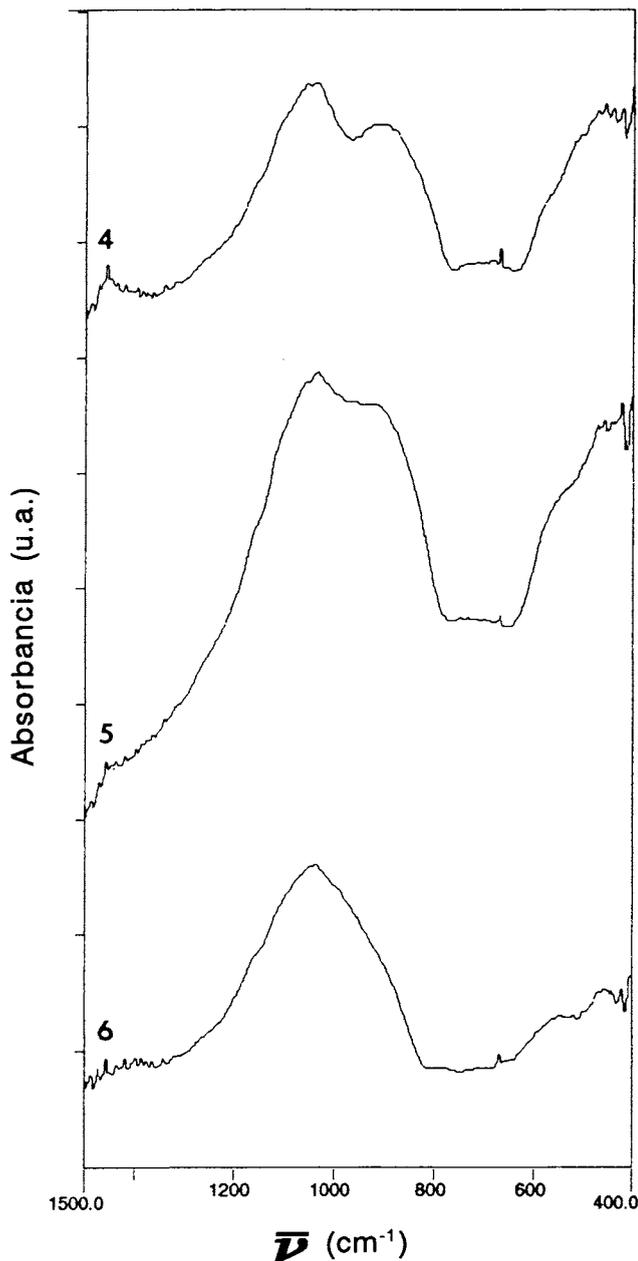


Fig. 3. Espectros de absorción IR de los vidrios 4, 5 y 6 (contenido de SiO_2 constante).

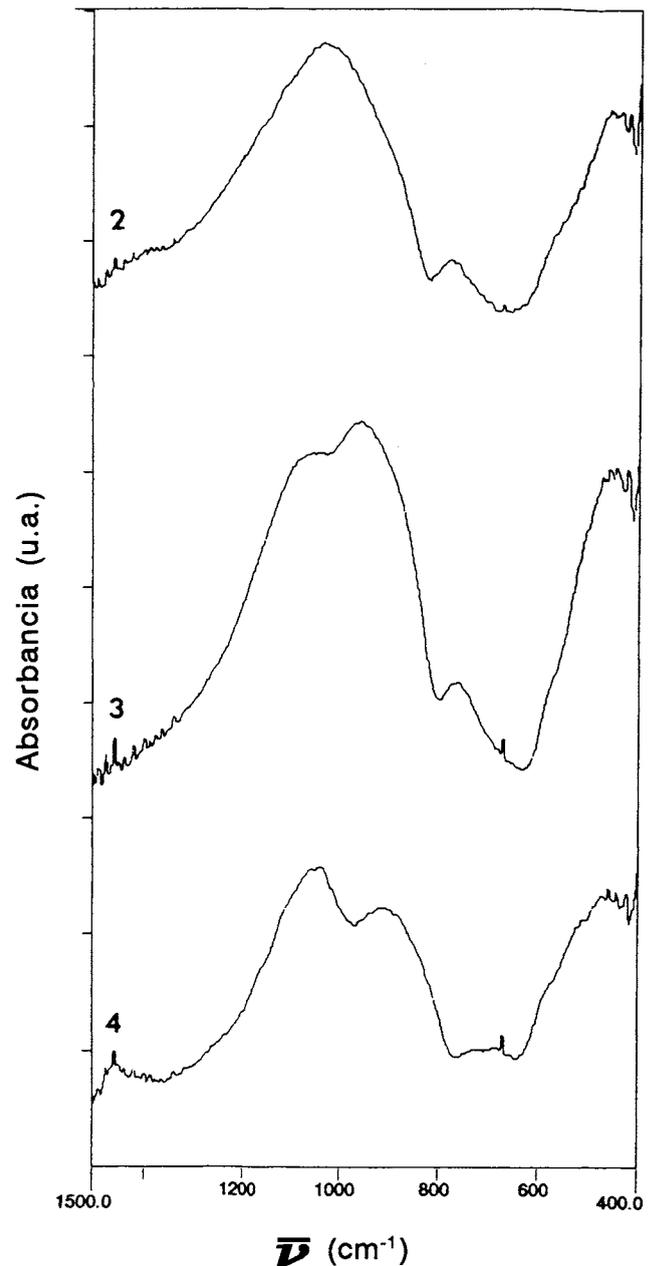


Fig. 4. Espectros de absorción IR de los vidrios 2, 3 y 4 (contenido de TiO_2 constante).

siones de los oxígenos no puente Si-O⁻ y 470 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones de deformación Si-O-Si y O-Si-O de la red de sílice (6). Cuando se incorpora TiO_2 a la estructura vítrea (vidrios 3 y 5) se produce una disminución de la intensidad de las bandas debidas a la red de sílice e incluso deja de apreciarse claramente la vibración de 760 cm⁻¹ en el vidrio 5 con 20% molar de TiO_2 . Por otro lado, aparecen las vibraciones poco intensas (hombros) de las tensiones Ti-O de grupos $[\text{TiO}_6]$ octaédricos alrededor de 665 y 565 cm⁻¹ (16-18). Esto indica que el TiO_2 que se introduce en los vidrios ocupa posiciones de modificador de red en las cuales los iones Ti^{4+} se hallan octaédricamente coordinados. El desplazamiento hacia menores frecuencias (de 966 a 910 cm⁻¹) de la banda correspondiente a los enlaces Si-O⁻ con la incorporación de TiO_2 confirma la afirmación anterior. Asimismo, las

vibraciones atribuibles a grupos $[\text{TiO}_4]$ entre 350 y 400 cm⁻¹ no aparecen, sugiriendo la ausencia del titanio en coordinación tetraédrica.

En la fig. 3 los espectros IR de los vidrios 4, 5 y 6 muestran para un contenido de sílice constante (50% molar) el efecto que produce la introducción del TiO_2 . Las vibraciones de tensión Si-O-Si alrededor de 1.065 y 1.035 cm⁻¹ en los vidrios 4 y 5 aparecen como una banda única y más ancha a 1.045 cm⁻¹ en el vidrio 6 con el mayor contenido de TiO_2 (30% molar). La tensión Si-O⁻ a ~910 cm⁻¹ aparece como una banda ancha y bien definida en el espectro del vidrio 4 (40% molar de Na_2O) y al aumentar el porcentaje de TiO_2 disminuye su intensidad respecto a la banda de ~1.050 cm⁻¹. Al igual que en la fig. 2, las vibraciones que aparecen como hombros a 665 y 565 cm⁻¹ se atribuyen a las tensiones Ti-O de grupos

[TiO₆]. La vibración de deformación Si-O-Si y O-Si-O a 470 cm⁻¹ no experimenta desplazamientos apreciables con la introducción de Na₂O (19).

Por último en la fig. 4 se pueden analizar las variaciones que se deben al aumento del contenido de óxido alcalino sustituyendo a la sílice en vidrios con un porcentaje constante de TiO₂ (10% molar). La introducción de mayores contenidos de Na₂O origina una intensificación de la banda de 959 cm⁻¹ de los enlaces Si-O⁻ y un leve desplazamiento a menores números de onda (6) debido a la rotura de la red de sílice por los iones Na⁺. El resto de las bandas y hombros que aparecen en los espectros de los vidrios 2, 3 y 4 ya han sido asignados más arriba.

En los vidrios estudiados del sistema Na₂O-TiO₂-SiO₂ tanto el Na₂O como el TiO₂ provocan la rotura de la red de sílice aumentando el número de oxígenos no puente y debilitando los enlaces Si-O⁻. La introducción de TiO₂ da lugar a bandas poco intensas en el intervalo de 500 a 600 cm⁻¹ que se atribuyen a las tensiones Ti-O de octaedros [TiO₆]. Por lo tanto, el óxido de titanio forma parte de la estructura vítrea actuando de modificador de red, como corresponde a los vidrios en los que hay iones de tamaño más pequeño como los Na⁺ (200).

3.2. Microestructura y separación de fases

El estudio de la microestructura de los vidrios preparados demuestra la existencia de una separación de fases que se hace tanto más intensa con el aumento del contenido de TiO₂ (11). En las figs. 5, 6 y 7 se muestran las micrografías de MET de los vidrios 3, 5 y 6, respectivamente. La muestra 3 (fig. 5) posee una microestructura

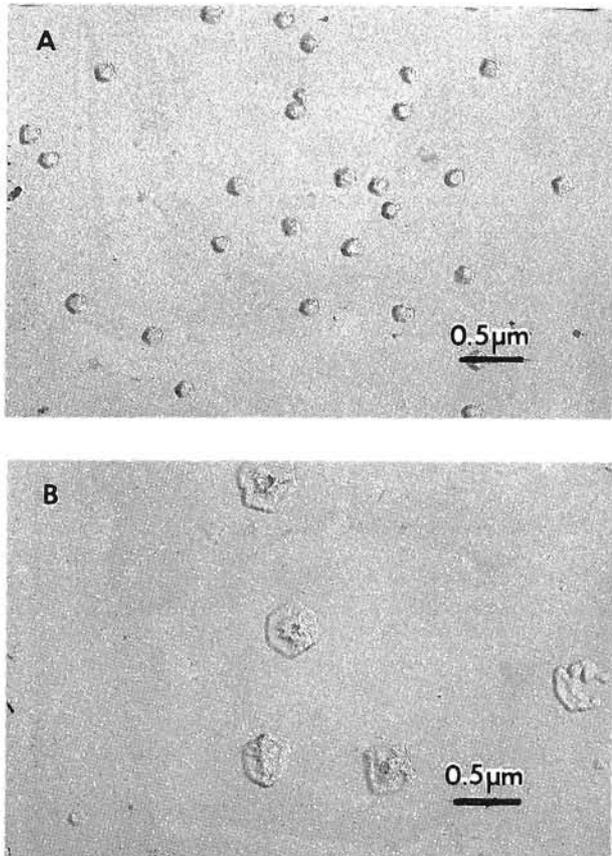


Fig. 5. Micrografías MET del vidrio 3.

de fondo rugoso con una fase dispersa distribuida homogéneamente. Esta fase, que presenta granos de aproximadamente 0,13 µm (fig. 5a), es la precursora de una nucleación y posterior desvitrificación, ya que dichos granos aparecen con formas poliédricas incipientes. En la fig. 5b puede observarse el aspecto de los núcleos cristalinos (~0,45 µm) formados por crecimiento a partir de las gotas de separación de fases del vidrio 5, con gotículas de tamaños comprendidos entre ~0,1 y 0,2 µm inmersas en un fondo rugoso. Los núcleos cristalinos incipientes, de aproximadamente 1,4 µm, que se forman aparecen en la fig. 6b. La fig. 7a (vidrio 6) presenta una separación de fases con gotas desde 0,2 hasta 0,6 µm, además de un fondo rugoso. En la fig. 7b puede apreciarse que dicho fondo está formado por gotículas de aproximadamente 0,02 µm y que alrededor de la fase separada de mayor tamaño se inicia una nucleación.

Es evidente que el aumento del porcentaje de TiO₂ acentúa la inmiscibilidad líquido-líquido de los vidrios preparados y que, asimismo, incrementa el tamaño de las fases separadas y su tendencia al crecimiento. Se produce una aceleración de la inmiscibilidad y decrece el número de gotas que, sin embargo, aumentan su tamaño. Probablemente las fases segregadas son ricas en TiO₂, como ya ha sido descrito por Bayer y Hoffmann (3). En el vidrio 6, con el mayor porcentaje de TiO₂ además se pueden observar (fig. 7b) algunas formaciones cristalinas en los bordes de las gotas que pueden corresponder a la cristalización de una fase primaria típica en los vidrios de composición próxima al binario TiO₂-SiO₂. Los núcleos cristalinos presentes en los vidrios estudiados son demasiado pequeños y escasos para poder ser detectados por difracción de rayos X.

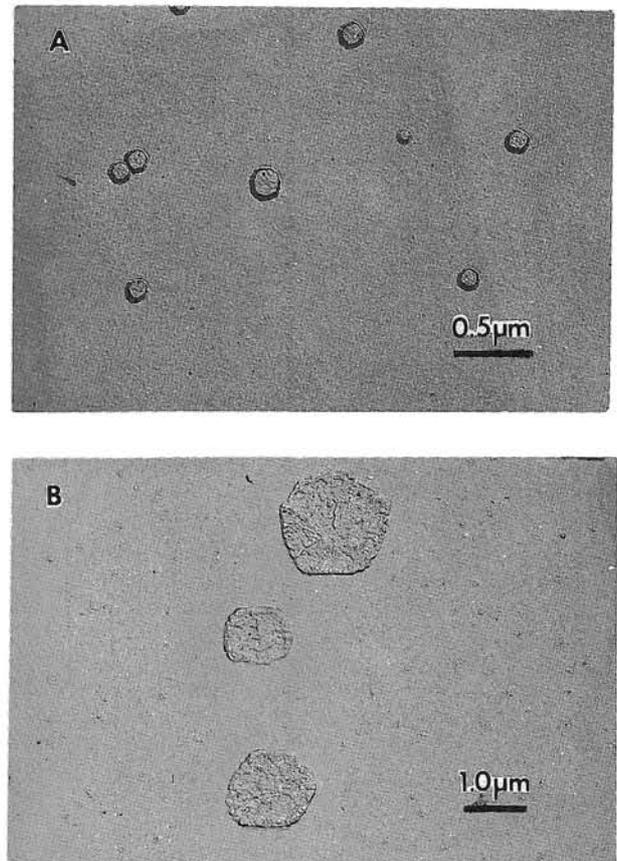


Fig. 6. Micrografías MET del vidrio 5.

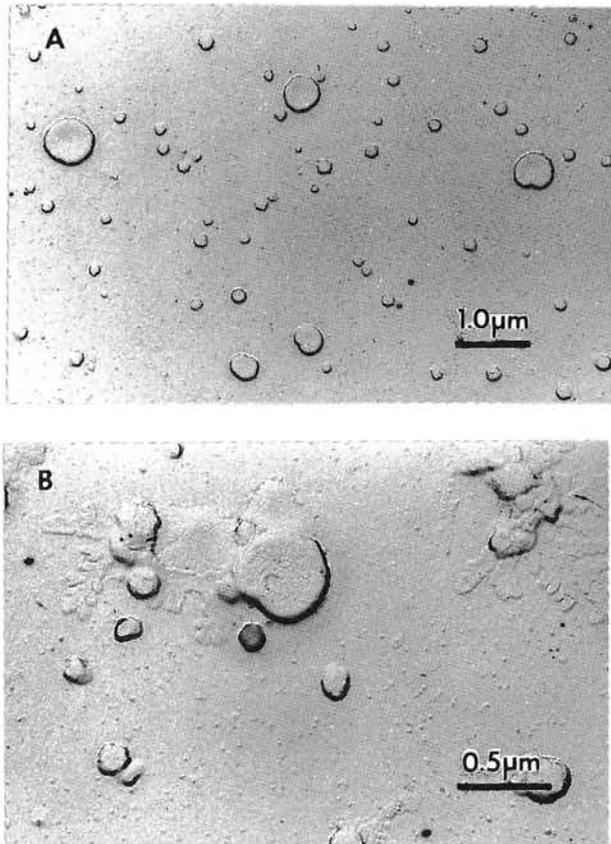


Fig. 7. Micrografías MET del vidrio 6.

3.3. Propiedades

En la tabla II se recogen los coeficientes de dilatación de los vidrios estudiados, calculados en el intervalo de 50 a 400°C. La introducción de TiO₂ en vidrios binarios del sistema Na₂O-SiO₂ reduce su coeficiente de dilatación térmica (4). Tanto en el grupo de los vidrios 1, 3 y 5 (con un contenido constante de Na₂O) como en el de los vidrios 4, 5 y 6 con porcentajes fijos de SiO₂, los valores de α disminuyen siendo más acusado este efecto en el segundo caso. Esto indica que una reducción en el contenido de óxido alcalino influye más decisivamente en la disminución de α que la correspondiente reducción de sílice para iguales cantidades de Na₂O. La presencia en el vidrio de grupos enlazados con baja energía como los [TiO₆] da lugar a coeficientes de dilatación más bajos. Los T_g de los vidrios preparados varían entre 458 y 590°C.

Las densidades de los vidrios se recogen en la tabla II. Se puede observar que éstas aumentan progresivamente con el contenido de TiO₂ tanto para porcentajes constantes de SiO₂ como de Na₂O (1,2). Además para iguales contenidos de TiO₂, la densidad aumenta con el SiO₂, como corresponde a estructuras más empaquetadas. Pavlova (9) explicó que la presencia de átomos de titanio en coordinaciones mayores que cuatro da lugar a fases separadas en los vidrios que, a su vez, originan un aumento de las densidades.

Los índices de refracción medidos en los vidrios recorridos se muestran en la tabla II. Los valores de n_D aumentan, al igual que las densidades, con los contenidos de TiO₂ y de SiO₂ (1, 4, 21).

TABLA II

COEFICIENTES DE DILATACION, DENSIDADES, INDICES DE REFRACCION Y CLASE ALCALINA DE LOS VIDRIOS PREPARADOS

Muestra N.º	α_{50-400} (K ⁻¹)	ρ (g · ml ⁻¹)	n _D	m _A (mg · dm ⁻²)
1	14,66·10 ⁻⁶	2,441	1,5035	>700
2	11,15·10 ⁻⁶	2,559	1,5695	127,8
3	14,11·10 ⁻⁶	2,616	1,5693	386,7
4	18,21·10 ⁻⁶	2,647	1,5690	608,7
5	13,97·10 ⁻⁶	2,752	1,6400	370,2
6	11,90·10 ⁻⁶	2,857	1,7206	91,4

Los resultados del ataque alcalino de los vidrios estudiados se resumen en la tabla II. Las pérdidas de masa por unidad de superficie (m_A, norma ISO 695) obtenidas indican una disminución de la durabilidad química con el contenido de Na₂O (muestras 2, 3 y 4); y un aumento con el porcentaje de TiO₂ (muestras 1, 3 y 5; 4, 5 y 6). El vidrio 6 pertenece a la clase alcalina A₁, el vidrio 2 a la A₂ y el resto a la clase A₃. La formación de capas enriquecidas en TiO₂ durante el ataque alcalino impide considerablemente un ataque posterior de los vidrios con los mayores porcentajes de TiO₂ (11, 12). Esto se debe a que una vez que se ha atacado la superficie del vidrio y que se ha disuelto una pequeña cantidad de TiO₂, la solución que se encuentra en las inmediaciones de dicha superficie está saturada de TiO₂, lo que dificulta en gran medida un ataque posterior. La presencia de separación de fases, como se discutirá más adelante, también puede desempeñar un papel importante durante el ataque alcalino, ya que se puede favorecer una extracción selectiva de las fases ricas en Na₂O. La pequeña atacabilidad que presentan los vidrios 2 y 6 puede deberse a la existencia de fases enriquecidas en TiO₂ que son difícilmente extraíbles por las mismas razones expuestas anteriormente.

En la tabla III se recogen los resultados de la microdureza Vickers (H_v) y del factor crítico de intensidad de tensiones (K_{IC}) calculado a partir de las medidas de indentación (22). En la serie de los vidrios 1, 3 y 5 puede observarse cómo la introducción de 10 moles % de TiO₂ produce un aumento de la microdureza Vickers de casi

TABLA III

MICRODUREZA VICKERS Y TENACIDAD DE LOS VIDRIOS PREPARADOS

Muestra n.º	H _v (GPa)	ΔH_v (%)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
1	3,8	3	0,73
2	4,7	2	0,79
3	4,4	3	0,74
4	4,2	1	0,63
5	4,6	2	0,76
6	5,4	3	0,78

un 16%, mientras que la muestra 5 (con un 20% molar de TiO_2) sólo presenta un aumento de su microdureza de 4,5% respecto a la correspondiente de la muestra 3 (con un 10% molar de TiO_2). Esto indica que el incremento de H_v registrado en dicha serie de vidrios es claramente atribuible a la incorporación de TiO_2 . Por otro lado, los resultados obtenidos para las muestras 2, 3 y 4, en las que el porcentaje de TiO_2 es constante, la microdureza Vickers aumenta alrededor de un 12% al incrementar el contenido de SiO_2 hasta un 20% molar, indicando una contribución considerable del porcentaje de SiO_2 al aumento de H_v . Los valores de microdureza obtenidos para los vidrios 4, 5 y 6, todos ellos con un contenido constante de SiO_2 , muestran un aumento del 28% con la introducción de hasta 30% molar de TiO_2 . Esto demuestra que la incorporación de TiO_2 a la red vítrea es el factor más importante a considerar cuando se estudian las propiedades mecánicas de los vidrios preparados. Como ya ha sido indicado por Manghnani (5, 6) la introducción de TiO_2 como un óxido modificador de red aumenta la microdureza Vickers y la tenacidad.

4. CONCLUSIONES

Se ha demostrado por espectroscopía IR que la incorporación de los iones Ti^{4+} en los vidrios preparados del sistema $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$, se realiza en posiciones de modificadores de red y mediante coordinación octaédrica.

Los vidrios preparados presentan una inmiscibilidad líquido-líquido que da lugar a fases separadas con tamaños de gota comprendidos entre $\sim 0,05$ y $0,50 \mu\text{m}$. Dichas fases son las precursoras de núcleos incipientes de cristalización, como se ha demostrado por MET. El contenido de TiO_2 favorece el fenómeno de inmiscibilidad líquida e incrementa el tamaño de las gotículas.

La introducción de TiO_2 en vidrios binarios de silicato sódico reduce su coeficiente de dilatación térmica, debido a la presencia de grupos $[\text{TiO}_6]$, enlazados con baja energía a la red vítrea. La densidad, índice de refracción, resistencia alcalina, microdureza Vickers y la tenacidad de los vidrios estudiados aumentan también con el contenido de TiO_2 .

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a A. Tomás por su apoyo en la parte experimental y a la C.I.C.Y.T. por la financiación del proyecto MAT 89-727.

6. BIBLIOGRAFIA

1. TURNBULL, R. C. Y LAURENCE, W. G.: The Role of titania in silica glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 35 (2) (1952) 48-53.
2. HAMILTON, E. H. Y CLEEK, G. W.: Properties of sodium titanium silicate glasses. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 61 (2) (1958) 89-94.
3. BAYER, G. Y HOFFMANN, W.: Primary crystallisation of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ and its relation to immiscibility. *Glass Tech.* 7 (3) (1966) 94-97.

4. BEALS, M. D. Y STRIMPLE, J. H.: Effects of titanium dioxide in glass. *The Glass Industry*, 44 (12) (1963) 679-694.
5. MANGHANANI, M.: Pressure and temperature dependence of the elastic moduli of $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (7) (1972) 360-365.
6. MANGHANANI, M. H.; FERRARO, J. R. Y BASILE, L. J.: A study of $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ glasses by infrared Spectroscopy. *Applied Spectrosc.* 28 (3) (1974) 256-259.
7. HAYWARD, P. J. Y CECCHETTO, E. V.: Development of spene-based glass ceramics tailored for canadian waste disposal conditions. The Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Ed. S. V. Topp (1982). Pág. 91-99.
8. HAYWARD, P. J.; VANCE, E. R.; CANN, C. D. Y DOERN, D. C.: Crystallization of titanosilicate glasses for nuclear waste immobilization. *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (4) (1989) 579-586.
9. PAVLOVA, G. A.: Properties and structure of glasses in the $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ system. *Fiz. Khim. Stekla* 8 (4) (1982) 395-405.
10. LABARBE, P. D.; LIN, J. S. Y WRIGHT, A. F.: Small angle neutron scattering study of phase separation in the binary glass system $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. *Phys. Chem. Glasses* 29 (3) (1988) 91-99.
11. VILLEGAS, M. A.; DE PABLOS, A. Y FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M.: Preparation and study of $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ glasses. *Glass Technology* (aceptado en prensa).
12. KOKUBU, T. Y YAMANE, M.: Thermal and chemical properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ porous glass-ceramics. *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 2583-2588.
13. SUN, Y.; SU, Y. Y HE, B.: Influence of the mixed alkali effect on the chemical durability of $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 80 (1986) 335-340.
14. BAUSA, L. E.; GARCÍA SOLÉ, J.; DURÁN, A. Y FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M.: Characterization of titanium induced optical absorption bands in phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 127 (1991) 267-272.
15. NORMA ISO 695: Glass-Resistance to attack by a boiling aqueous solution of mixed alkali-Method of test and classification.
16. Tarte, P.: Applications nouvelles de la spectrométrie infrarouge à des problèmes de cristalochimie. *Silicates Ind.* 28 (1963) 345-354.
17. SMITH JR., C. F.; CONDRATE, R. A. Y VOTAVA, W. E.: The difference spectra of titanium-containing vitreous silica. *Appl. Spectrosc.* 29 (1) (1975) 79-81.
18. Marfels, H.: Über Gläser und kristalline Verbindungen in den systemen $\text{Rb}_2\text{O-TiO}_2$ und $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2$. *Glastechn. Ber.* 42 (5) (1969) 161-176.
19. HANNA, R. Y SU, G. J.: Infrared absorption spectra of sodium silicate glasses from 4 to $30 \mu''$. *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (12) (1964) 597-601.
20. ABDRAHITOVA, E. I.: A study of the structural position of titanium in silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 38-39 (1980) 75-80.
21. DE VRIES, R. C.; ROY, R. Y OSBORN, E. F.: Phase equilibria in the system $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$. *J. Am. Ceram. Soc.* 38 (5) (1955) 158-167.
22. ANSTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R. Y MARSHALL, D. B.: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 533-538.