HOMOGENNÍ SKLA V SYSTÉMECH $Na_2O—SiO_2—WO_3$ a $Na_2O—SiO_2—MoO_3$

MIROSLAV ŠTEMPROK, JAN VOLDÁN

Ústřední ústav geologický, Praha 1, Malostranské nám. 19
Státní výzkumný ústav sklářský, Hradec Králové, Škroupova 957

Došlo dne 26. 2. 1973

Byla utavena řada skel a vymezeny oblasti homogenních skel v úzkém pruhu podél binární soustavy Na_2O–SiO_2. *Směrem k vrcholu* SiO_2 *se tyto oblasti zužují (do obsahu* 15—5 % WO_3 *resp.* 8—4 % MoO_3). *Při vyšších koncentracích obou uvedených kysličníků dochází k odmísení fází vytvořením kapek, které se postupně shlukují a jako těžší poklesávají ke dnu kelímku. V průběhu chlazení těchto skel vykrystalizují v odmísených oblastech* Na_2WO_3 *resp.* Na_2MoO_3 *event. s malým podílem* $Na_2W_2O_7$ *resp.* $Na_2Mo_3O_7$.

ÚVOD

Pro studium jednoduchých silikátových systémů, které obsahují kysličníky wolframu a molybdenu, byly vybrány systémy $Na_2O—SiO_2—WO_3$ a $Na_2O—SiO_2—MoO_3$ poskytující základní údaje o chování W a Mo v křemičitanových taveninách. Cílem pokusů bylo připravit homogenní skla jako výchozí materiál pro sledování způsobů krystalizace jednoduchých křemičitanů sodných za přítomnosti kysličníků wolframu a molybdenu.

DOSAVADNÍ VÝZKUMY

H. S. van Kloster [1] sledoval systém $Na_2SiO_3—Na_2WO_4$ a zjistil, že vznikají dvě vrstvy s omezenou vzájemnou rozpustností, které ani při míchání se vzájemně nespojují. Fuwa [2] studoval podrobně skla s různým obsahem sloučenin wolframu a dospěl k závěru, že sloučeniny wolframu nedávají sklu žádné charakteristické zabarvení. Wolframové soli, kysličník wolframový nebo čistý práškový kov, pokud jsou stavovány společně se skelnou směsí, se nad určitou hranicí vylučují na povrchu skla nebo na dně. V některých případech vznikají mléčná nebo alabastrová skla. Podobně jako u wolframu, převyšuje-li množství molybdenu 5 %, vzniká odmísená bílá fáze, složená hlavně z alkalických molybdenanů při tavení skel s obsahem Mo [3]. Ginsburg [4] dokázal, že u skel s velmi malým obsahem Na_2O dochází k rozesklení již při 1 % WO_3. Thomas-Welzow [5] sledoval kvantitativně odmísení Na_2WO_4 v alkalicko-vápenatých sklech a dospěl k závěru, že hranice odmísení je cca při přidání 4,3—4,7 % wolframanu.

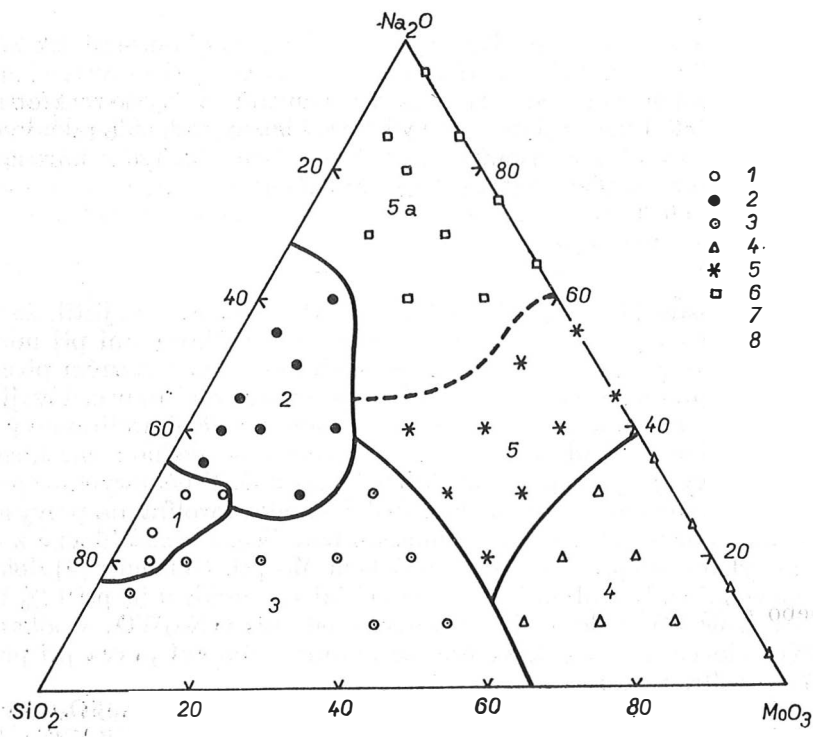
Fedorov a Mochosojev [6] studovali binární řez $Na_2W_2O_7$ a Na_2SiO_3 a uvádějí eutektický typ fázového diagramu se sloučeninou $2\ Na_2O\ .\ 2\ WO_3\ .\ SiO_2$.

Z přehledné práce Volfa [7] plyne, že molybden, při oxidačních podmínkách tavení, barví alkalicko-křemičitá skla při množství cca 1 % MoO_3, kdy ještě nedochází k odskelnění, velmi slabě. Podle Zschimmera [8] lze barvit pomocí Mo skla koloidně. Weyl [9] se domnívá, že za přítomnosti S vzniká ve skle oranžový sulfomolybdenan.

Smith a Cohen [10] zkoumali vliv různých kationtů na absorpci světla ve skle o složení Na_2O . 3 SiO_2 a zjistili, že tato skla, tavená v oxidační atmosféře obsahující 4,7 % WO_3 resp. 5,5 % MoO_3, neabsorbují ve viditelné části spektra. Mají však silnou absorpci v ultrafialové části.

Rykiertová [11], [12] studovala podrobně soustavu SiO_2—Na_2O—MoO_3 v navážkách několika gramů; získaná skla po utavení byla chlazena na vzduchu. Výsledky 52 taveb hodnotila mikroskopicky a pomocí rtg. Podle vzhledu získaných skel rozdělila diagram systému do pěti polí (obr. 1) a dospěla k závěru, že při poměru SiO_2/Na_2O v rozmezí od 80/20 do 65/35 se získají čirá skla, pokud koncentrace MoO_3 nepřekročí cca 3 mol. %. Pokud podíl SiO_2/Na_2O > 80/20, nedojde při teplotě tavení do 1400 °C (taveno v silitové peci) k úplnému protavení vneseného SiO_2, takže se nezískají skla, nýbrž toliko slinuté hmoty.

Ježto Mo a W jsou typické přechodové prvky, vyskytující se ve více oxidačních stupních, byly v posledním desetiletí často využívány jako nukleační činidla [13, 14] vyvolávající odmísení fází, které pak při dalším tepelném zpracování vede ke krystalizaci.



Obr. 1. Oblasti homogenních a zakalených skel v systému Na_2O—SiO_2—MoO_3 *podle E. Rykier (1968);*
1 — homogenní skla, 2 — bílá opálová skla, 3 — pórovitost slinuté hmoty, 4 — zkrystalované taveniny, 5 — taveniny s kompaktní strukturou 6 — hydratující taveniny, 7 — hranice oddělující pole, 8 — rozhraní mezi hydratujícími taveninami a taveninami s kompaktní strukturou.

EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA

Skla byla připravována sklářskou technikou ze sloučenin:

1. mletý sklářský písek-Dörentrupp s 99,89 SiO_2, obsahující tyto příměsi: 0,057 % CaO, 0,036 % MgO, 0,007 % Fe_2O_3 a 0,008 % TiO_2.,
2. kalcinovaný uhličitan sodný p.a. (Spolana Neratovice),
3. wolframan sodný $Na_2WO_4 . 2H_2O$ p.a. nebo WO_3 p. a. (Lachema Brno),
4. molybdenan sodný $Na_2MoO_4 . 2 H_2O$ p.a. nebo MoO_3 p.a. (Lachema Brno).

Pečlivě promíchaná vsázka byla nejprve peletizována, tj. z připravené ovlhčené směsi byly upěchovány koule o ⌀ 3 cm, které byly pak vypáleny v elektrické muflové peci při teplotě 650 °C (3 h) tak, aby v ní proběhly základní reakce v tuhém stavu. Tavilo se v Pt-20 Rh kelímcích o obsahu 500 cm^3 v elektrické laboratorní peci SK s 12 topnými články Kanthal Super (výrobek fy Kanthal, Hallstahammar, Švédsko). Tavení bylo oxidační, takže předpokládáme, že W i Mo zůstaly převážně ve svých nejvyšších oxidačních stupních. Tavby byly prováděny vesměs v rozsahu od 1300 do 1400 °C (viz tab. I a II) výjimečně u skel s vysokým obsahem SiO_2 při 1500—1550 °C podle tavitelnosti vsázek.

Při tavbách se postupovalo takto: Po postupném naložení celého množství vsázky cca 6—9 nákladů a po protavení skla bylo přikročeno k míchání Pt vrtulí. Po skončení míchání byla tavenina udržována na teplotě tavení (obvykle 1400 °C) po 10—60 minut a poté byla vylita na železný rošt ve formě destiček o rozměrech cca 7×10 cm a tloušťce cca 0,6—0,7 cm, čímž se prudce snížila teplota, asi na 500 °C. Tyto vzorky byly pak chlazeny v elektrické muflové peci při teplotě 500 °C po dobu 1 h a dále bylo sklo pozvolna ochlazováno na pokojovou teplotu, asi 18 h.

V zásadě byly v obou systémech navažovány směsi v okolí složení $Na_2O . SiO_2$ a $Na_2O . 2 SiO_2$ a $Na_2O . 3 SiO_2$. Experimenty v těchto řezech byly pak rozšířeny o další pokusy v mezioblastech. Dvanáct homogenních skel bylo analyzováno a určen obsah Na_2O v laboratoři ÚÚG (M. Huka). Bylo zjištěno, že úlety Na_2O nepřevyšují v průměru 1 % a jen ojediněle v oblasti metasilikátu dosáhly 2 %.

Část výchozích skel byla připravena v platinových kelímcích 10 cm^3 v Pt kelímkových pecích bez míchání při teplotě 1200 °C; postupovalo se metodikou popsanou Schairerem [15]. U některých pokusů jsme místo Na_2WO_4 (nebo Na_2MoO_4) používali WO_3 (MoO_3), který byl spolu s ostatními složkami peletizován. Výsledky ukazují, že také přídavek WO_3 (MoO_3) do silikátové taveniny nad mez rozpustnosti vede ke stejnému výsledku jako přidání wolframanu nebo molybdenanu sodného.

Aby bylo možné odlišit eventuální metastabilní odmísení, které nastane až pod teplotou liquidus po vylití taveniny na rošt, byla sledována zejména homogenita skloviny při jejím odlévání.

Vliv stabilního odmísení se projevil u heterogenních skel poblíže hranice mísivosti tím, že zakalená skla se většinou soustředila na dno nádoby po přerušení míchání. Odmísená těžší fáze byla patrná zejména na posledních destičkách, které byly postupně připraveny při experimentu. Odmísená kapalina byla často v podobě bělavých kapek v čiré silikátové tavenině.

U skel připravených bez míchání bylo rozvrstvení většinou dobře patrné a čiré sklo tvořilo ostrou hranici s vrstvou wolframanu nebo molybdenanu

Tabulka I

Chemické složení a parametry tavení skel soustavy $Na_2O—SiO_2—WO_3$

Pořadové číslo	Váhová %			Teplota tavení [°C]	Doba tavení [min]	Doba míchání [min]	Doba po míchání [min]	Poznámka
	SiO_2	Na_2O	WO_3					
1	40,2	45,4	14,4	1400	120 210	30 60	~ 10 ~ 10	průhledné nazelenalé sklo neprůhledná heterogenní vesměs hrubě zkrystalovaná hmota
2	42,8	44,2	13,0	1280	200	60	~ 10	průhledné nazelenalé sklo s povrchovou krystalizací
3	44,0	44,0	12,0	1200	240	60	15	průhledné, slabě našedlé sklo
4	45,0	40,0	15,0	1300	240	60	60	čiré bezbarvé sklo (jediná malá kapka odmíseného wolframanu)*
5	45,0	37,0	18,0	1300	235	120	40	slabě zakalené mléčně bílé průsvitné sklo
6	45,1	46,6	8,3	1550	235	60	15	slabě nazelenalé průsvitné sklo na povrchu krystalující
7	50,0	40,0	10,0	1350	240	60	50	průhledné sklo s růžovým nádechem
8	50,0	37,0	13,0	1400	220	60	60	čiré sklo
9	50,0	35,0	15,0	1350	230	60	60	mléčné bílé, opálové neprůhledné sklo
10	55,0	36,0	9,0	1350	250	60	60	průhledné sklo s narůžovělým nádechem
11	55,0	34,0	11,0	1350	230	60	60	čiré sklo s ojedinělými šlírami wolframanu
12	58,4	30,1	11,5	1350	245	60	45	mléčně bílé opálové sklo s odmíseným wolframanem
13	59,4	30,6	10,0	1350	285	60	95	sklo s modrobílým zákalem a odmíseným wolframanem
14	60,5	31,2	8,3	1500	210	45	15	sklo se silným modrobílým zákalem a s odmíseným wolframanem
15 A	61,1	31,5	7,4	1540	250	60	40	čiré bezbarvé sklo
15 B	61,1	31,5	7,4	1400	230	60	110	čiré bezbarvé sklo

*) RTG určila převahu Na_2WO_4 v některých případech s příměsí diwolframanu sodného ($Na_2O.2WO_3$) popř. dalších dosud neidentifikovaných fází.

Pokračování tabulky I

Pořadové číslo	Váhová %			Teplota tavení [°C]	Doba tavení [min]	Doba po míchání [min]	Doba míchání [min]	Poznámka
	SiO_2	Na_2O_3	WO_3					
16	63,4	32,7	3,9	1500	275	60	30	čiré bezbarvé sklo
17	65,0	28,0	7,0	1400	220	60	60	čiré bezbarvé sklo s odmíseným wolframanem
18	65,0	27,0	8,0	1400	240	90	60	čiré bezbarvé sklo s odmíseným wolframanem
19	67,8	23,9	8,3	1550	230	60	35	čiré bezbarvé sklo s odmíseným wolframanem
20	68,3	24,8	6,9	1450	220	60	60	čiré bezbarvé sklo s odmíseným wolframanem (malé množství)
21	70,4	24,8	4,8	1450	255	60	55	čiré bezbarvé sklo
22	71,1	25,1	3,8	1500	250	60	50	čiré bezbarvé sklo
23	73,0	20,0	7,0	1470	255	60	45	čiré bezbarvé sklo s odmíseným wolframanem (větší množství)
24	75,0	22,0	3,0	1470	270	60	75	čiré bezbarvé sklo
25	75,0	20,0	5,0	1400	245	60	85	čiré bezbarvé sklo s velkou kapkou wolframanu
26	76,0	20,0	4,0	1550	195	60	50	čiré bezbarvé sklo
27	76,0	17,0	7,0	1560	210	60	75	bezbarvé sklo s velkou smouhou odmíseného wolframanu
28	77,0	20,0	3,0	1550	225	45	45 90	čiré bezbarvé sklo
29	80,0	16,0	4,0	1550	315	90	50	čiré bezbarvé sklo
30	80,0	14,0	6,0	1580	210	60	65	sklo s modrobílým zákalem a s hojnými šlírami wolframanu
31	80,0	12,0	8,0	1580	305	120	~10	sklo s modrobílým zákalem a s hojnými šlírami wolframanu

Tabulka II

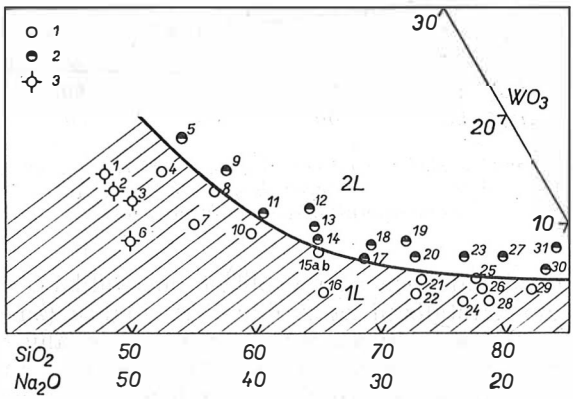
Chemické složení a parametry tavení skel soustavy $Na_2O—SiO_2—MoO_3$

Pořadové číslo	Váhová %			Teplota tavení [°C]	Doba tavení [min]	Doba míchání [min]	Doba po míchání [min]	Poznámka
	SiO_2	Na_2O	MoO_3					
1	45,0	45,0	10,0	1200	210	60	30	bílé opálové neprůhledné sklo
2	45,6	47,0	7,4	1400	240	60	40	průhledné světle nazelenalé sklo
3	46,0	47,0	7,0	1350	230	60	60	průhledné nazelenalé sklo na povrchu krystalující
4	46,4	47,9	5,7	1460	320	20	~10	průsvitné nazelenalé sklo na povrchu krystalující
5	55,0	40,0	5,0	1400	210	60	30	průhledné sklo slabě nahnědlé
6	55,0	38,0	7,0	1400	180	60	25	čiré sklo s lehce opalizujícím modrobílým zákalem
7	60,0	30,9	9,1	1400	130	80	20	bílé opálové neprůsvitné sklo
8	61,6	31,8	6,6	1530	177	60	25	bílé opálové průsvitné sklo
9	62,2	31,1	5,7	1500	210	60	~ 10	bílé opálové průsvitné sklo
10	62,8	32,4	4,8	1400	240	60	60	čiré bezbarvé sklo s ojedinělou bělavou šlírou
11	63,4	32,7	3,9	1500	235	60	~10	průhledné, slabě nahnědlé sklo
12	64,7	33,4	1,9	1400	225	60	60	průhledné, slabě narůžovělé sklo
13	67,0	28,0	5,0	1400	215	60	60	modrobílé, středně zakalené sklo
14	68,0	28,0	4,0	1400	240	60	75	čiré bezbarvé sklo
15	69,7	24,6	5,7	1500	220	60	15	bílé opálové neprůsvitné sklo
16	71,1	25,1	3,8	1500	280	60	~ 10 35	bezbarvé sklo s bělavými smouhami
17	71,5	24,5	4,0	1480	210	60	45	čiré bezbarvé sklo
18	71,8	25,3	2,9	1400	285	60	90	čiré bezbarvé sklo
19	72,0	25,0	3,0	1480	215	60	20	čiré bezbarvé sklo
20	75,0	20,0	5,0	1400	260	60	100	sklo s modrobílým zákalem a silnými šlírami
21	78,0	19,0	3,0	1550	285	75	45	čiré bezbarvé sklo
22	78,0	18,0	4,0	1480	215	120	20	čiré bezbarvé sklo s bělavými šlírami

na dně nádobky. U některých pokusů byla tato hranice setřena přítomností přechodné vrstvy modrobíle zakalených skel. Skla byla sledována opticky ve výbrusech nebo v imerzi v práškových preparátech. Odmísené fáze, které v průběhu ochlazování skla rychle zkrystalovaly, byly identifikovány na rtg difraktografu s použitím tabulek ASTM.

VÝSLEDKY

Experimentální výsledky jsou shrnuty v tabulce I pro systém Na_2O—SiO_2—WO_3 a graficky znázorněny na obr. 2. Hranice oblasti homogenních skel v blízkosti složení metasilikátu $Na_2O \cdot SiO_2$ je kolem obsahu 15 % WO_3 a tato oblast se postupně zužuje směrem k vyšším obsahům SiO_2. V oblasti primární krystalizace disilikátu má hranice rozsah 8 % WO_3 a v oblasti kolem 80 % SiO_2 je cca 4,5 %. Skla jsou v oblasti metasilikátu slabě nazelenalá, ve složení disilikátu jsou bezbarvá nebo velmi slabě nažloutlá a v oblasti trisilikátu jsou čirá.



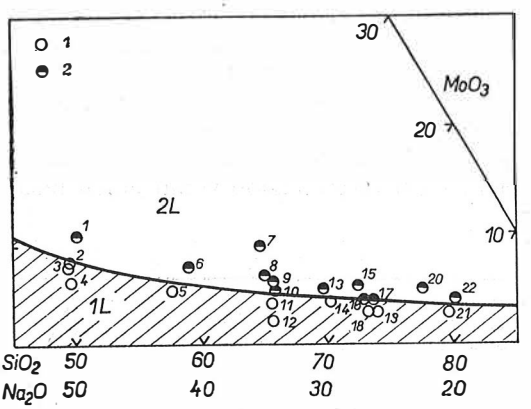
Obr. 2. Oblast homogenních skel v systému Na_2O-SiO_2-WO_3 *v řezu při 1400 °C (váhová procenta);*
1 — homogenní skla, 2 — heterogenní skla, 3 — silně hydratující skla (homogenní).

Odmísené fáze se vyskytují jako homogenní mléčně bílý zákal, který je v procházejícím světle kouřově hnědý, nebo nepravidelné bělavé šlíry v jinak čirém skle nebo jako zcela ostře oddělená bělavá fáze, která poklesá na dno kelímků. Odmísené fáze, které při chlazení skla vykrystalovaly, byly identifikovány jako wolframan sodný nebo směs wolframanu sodného s diwolframanem sodným ($Na_2O \cdot 2\,WO_3$) v souhlase s údaji Spiera [16]. U mléčně zakalených skel je zákal velmi jemný, nerozlišitelný pod optickým mikroskopem.

Experimentální výsledky v systému Na_2O—SiO_2—MoO_3 jsou shrnuty v tab. II a graficky vyjádřeny v obr. 3. Oblast homogenních čirých skel v tomto systému je výrazně menší a pohybuje se kolem 8 % MoO_3 v metasilikátové oblasti a směrem k vyšším obsahům SiO_2 poklesá na cca 4 % MoO_3 v oblasti disilikátu a trisilikátu. Skla jsou v metasilikátové oblasti slabě naze-

lenalá, průsvitná směrem do oblasti disilikátu a trisilikátu jsou bezbarvá nebo jen velmi slabě nažloutlá. Skla s odmíseným wolframanem jsou na obr. 4 a 5.

Heterogenní skla jsou mléčně bílá, pod optickým mikroskopem složená z velkého množství drobných kapiček (obr. 6). U některých jemně zakalených skel byl zákal rozlišen pod elektronovým mikroskopem (obr. 7). U skel, která nebyla míchána, klesá tato druhá fáze na dno nádoby v podobě krystalizující taveniny. Tato tavenina byla určena jako molybdenan sodný místy s malou příměsí sloučeniny $Na_2O \cdot 2\,MoO_3$. (Obr. 4, 5, 6, viz příloha.)



Obr. 3. Oblast homogenních skel v systému Na_2O-SiO_2-Mo_3O *v řezu při 1400 °C (váhová procenta);*
1 — homogenní skla, 2— heterogenní skla.

Wolframová i molybdenová skla v oblasti metasilikátů jsou silně hydroskopická a snadno krystalizují za vzniku metasilikátu (značka *3* v obr. 2).

Protože pokusy tavení byly prováděny v širším rozsahu teplot, orientační zkoušky ukázaly, že hranice rozpustnosti WO_3 a MoO_3 se s teplotou v tomto intervalu mění jen nepatrně. Proto vztahujeme experimentální výsledky k průměrné teplotě 1400 °C.

ZÁVĚR

Při tavbách s intenzívním mícháním skloviny v Pt kelímku bylo dokázáno, že sodno-křemičitá skla nad teplotou liquidus rozpouštějí pouze omezené množství WO_3 nebo MoO_3. Množství WO_3 nebo MoO_3 nad mez rozpustnosti se po ukončení míchání velmi rychle odmísí a klesají ke dnu v podobě wolframanu nebo molybdenanu sodného, prakticky bez příměsi SiO_2.

Oblasti homogenních skel (*1L*) vymezují pole silikátových tavenin Na_2O—SiO_2 typu sousedících s oblastí koexistence dvou nemísitelných kapalin (*2L* — obr. 2 a 3).

Jde tedy o příklad existence dvou vzájemně nemísitelných kapalin, které se značně liší chemickým složením a fyzikálními vlastnostmi.

Toto odmísení interpretujeme jako stabilní, protože k němu dochází v tavenině nad teplotou liquidus, přičemž se gravitační sedimentací obě fáze obvykle zřetelně rozdělují. Nalezená hranice, kterou jsme vztáhli k průměrné teplotě

1400 °C, se při metastabilním odmísení za podstatně nižších teplot zřejmě posunuje směrem k nižším koncentracím MoO_3 a WO_3.

Z hlediska teorie struktury skla lze vysvětlit odmísení přítomností iontů o velké síle pole. V studovaných sklovinách se nacházejí vždy dva ionty, které se vyznačují vysokým nábojem a malým iontovým poloměrem. Podle Dietzela (17) je rozhodujícím kritériem pro vznik odmísení skel iontová síla pole vyjádřená vztahem Z/a^2, kde z = náboj iontu a a = vzdálenost mezi středem příslušného kationtu a kyslíkového aniontu. Pro Si, Mo a W jsou tyto hodnoty vyjádřeny v tab. III.

Tabulka III

Iontové poloměry a iontová síla pole kationtů ve studovaných systémech (podle Minoru Tomozawa [18])

	Iontový poloměr	Z/a^2
Si^{4+}	0,42	1,58
Mo^{6+}	0,62	1,59
W^{6+}	0,62	1,59
Na^{1+}	0,97	0,17

Z tabulky III vyplývá, že iontová síla pole Mo^{6+}, W^{6+} a Si^{4+} je vzájemně blízká, ale že Mo i W se výrazně odlišují od Si velikostí iontového poloměru. Tyto malé kationty o vysokém náboji vytvářejí kyslíkové polyedry $(SiO_4)^{4-}$, $(MoO_4)^{2-}$ a $(WO_4)^{2-}$, přičemž dochází ke konkurenci o kyslíkové anionty a o další kationt Na^+, který se rozděluje mezi obě odmísené kapaliny zřejmě tak, že u (MoO_4) a (WO_4) je přednostně splněn požadavek vzniku stechiometrické sloučeniny Na_2MoO_4 nebo Na_2WO_4, což bylo potvrzeno u odmísených zkrystalovaných fází.

Práce svým zaměřením je základem pro detailnější studie chování molybdenu a wolframu v silikátových taveninách hlavně z hlediska geochemických dějů, které probíhají v zemské kůře. Proto jsme se zaměřili pouze na primární odmísení a blíže nerozpracováváme metastabilní odmísení, při němž zpravidla nedochází ke gravitační sedimentaci.

Poděkování

Děkujeme paní Janě Finneyové za technickou pomoc při experimentálních pracích.

Literatura

[1] van Kloster H. S.: Zeit. anorg. Chem. *69*, 135 (1910).
[2] Fuwa K.: J. Jap. Ceram. Ass. *31* (370), 302 (1923).
[3] Fuwa K.: J. Jap. Ceram. Ass. *31* (367), 129 (1923).
[4] Ginsburg A. S.: J. Soc. Glas. Tech. *15*, 317 (1931).
[5] Thomas-Welzlow M.: Glasschmelzen mit Natrium Wolframat. *Die Glasshütte, das Emailwerk*, 211 (1934).
[6] Fedorov P. I., Mochosoev M. V.: Izv. vyššich učebnych zavedenij, No 4, Cvetnaja metallurgija *4*, 105 (1961).
[7] Volf M. B.: Silikáty *7*, 168 (1963).

[8] Zschimmer E.: Sprechsaal *64*, 28, 521 (1931).
[9] Weyl W. A.: *Coloured glasses*. The Soc. of Glass Technology, Sheffield 1954.
[10] Smith H. L., Cohen A. J.: Physics and Chemistry of Glasses *4*, 5 173 (1963).
[11] Rykiert E.: Wplyw molibdenu na niektore wlasnošci fyziczne szkiel sodowo-wapniowo-krzemowych. Miedzynarodowa Konferencja w sprawie materialów budowlanych, str. 130. Warszawa 1967.
[12] Rykiert E.: Szkło i keramika *19*, 7 193 (1968).
[13] McMillan P. W.: *Glass-ceramics*. Academic Press, London 1964.
[14] Pavluškin N. N.: *Osnovy technologii sitallov*. str. 138. Izd. liter. po strojitelstvu, Moskva 1970.
[15] Schairer J. F., in Bockris J. O. M., White J. L., Mackenzie J. D.: *Physicochemical measurements at high temperature*. Butterworthe Scientific Publications, London 1959.
[16] Spier H. L. S.: Influence of chemical composition on the reduction of tungsten oxides. Philips Research Reports, Supplements, 3 (1962).
[17] Dietzel A.: Z. Elektrochem. *48*, 9 (1942).
[18] Minoru Tomozawa, in Hench L. L., Freiman S. W.: *Advances in Nucleation in Glasses*. A.C.S., Columbus, Ohio 1971.

ГОМОГЕННЫЕ СИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА В СИСТЕМАХ $Na_2O—SiO_2—WO_3$ И $Na_2O—SiO_2—MoO_3$

Мирослав Штемпрок, Ян Волдан

Центральный теологический институт, Прага
Научно-исследовательский институт стекла, Градец Кралове

В предыдущих работах о растворении окисей вольфрама и молибдена в простых силикатных системах устанавливается ограниченная степень растворимости окисей вольфрама и молибдена в силикатных расплавах. Для количественного установления пределов растворимости в расплавах типа $Na_2O—SiO_2$ подвергаются исследованию стекла с разным количеством добавки окисей вольфрама и молибдена.

В настоящей работе плавка проводилась в платиновых тиглях с непрерывным перемешиванием обыкновенно при температуре 1400 °C с применением обычной стекольной техники. После приблизительно часового перемешивания было оно окончено и через 10—60 минут стекломассу выливали на железную решетку в виде пластинок. Пробы охлаждали в электрической муфельной печи при температуре 500 °C в течение приблизительно часа.

На основании экспериментов было доказано, что в системах образуются гомогенные стекла только в узкой полосе вдоль бинарной системы $Na_2O—SiO_2$. В системе $Na_2O—SiO_2—WO_3$ находится предел области недалеко метасиликата составом около 15 % WO_3 и эта область постепенно сужается в направлении к более высокому содержанию SiO_2. В области первичной кристаллизации дисиликата $Na_2O \cdot 2\,SiO_2$ предел имеет содержание 8 % WO_3 и в области около 80 % SiO_2 имеет приблизительно 4,5 % WO_3 (рис. 2). Область гомогенных стекол в системе $Na_2O—SiO_2—MoO_3$ уже по сравнению с системой $Na_2O—SiO_2—WO_3$ и достигает приблизительно 8 % MoO_3 в метасиликатной области и с повышением содержания SiO_2 понижается приблизительно до 4 % MoO_3 в области дисиликатов и трисиликатов (рис. 3).

Расслоенные фазы идентифицировали как Na_2WO_4 или смесь Na_2WO_4 и $Na_2W_2O_7$ в системах с вольфрамом и как Na_2MoO_4 или $Na_2Mo_2O_7$ в системах с молибденом. Эта фаза образуется в виде капель в стекле, которые в большинстве случаев скопляются и сепарируются как более тяжелая жидкость, падающая на дно тигля.

Обе исследуемые системы служат примером силикатных систем, где наступает начало стабильного расслоения в широкой области состава. Протекание расслоения в исследуемых системах объясняется с точки зрения ионной теории стекол с высокими зарядами вольфрама (W^{6+}) и молибдена (Mo^{6+}) по сравнению с кремнием (Si^{4+}) и отличительным электронным строением W и Mo по сравнению с Si.

Рис. 1. Область гомогенных и закаленных стекол в системе $Na_2O—SiO_2—WoO_3$ *согласно Э. Рикертовой (1968): 1 — гомогенные стекла, 2 — белые опаловые стекла, 3 — пористые спекшиеся массы, 4 — подвергшиеся кристаллизации расплавы, 5 — расплавы с компактной структурой, 6 — гидратирующие расплавы, 7 — предел, разграничивающий поля, 8 — предел между гидратирующими расплавами и расплавами с компактной структурой.*

Рис. 2. Область гомогенных стекол в системе Na_2O—SiO_2—WO_3 *в сечении при температуре 1400 °С (проценты по весу): 1 — гомогенные стекла, 2 — гетерогенные стекла, 3 — сильно гидратирующие стекла (гомогенные).*

Рис. 3. Область гомогенных стекол в системе Na_2O—SiO_2—MoO_3 *в сечении при температуре 1400 °С (проценты по весу): 1 — гомогенные стекла, 2 — гетерогенные стекла.*

Рис. 4. Расслоение вольфрамата натрия из чистого стекла составом 75 % SiO_2, *20 %* Na_2O *и 5 %* WO_3. *Фотосъемка Д. Гейдова.*

Рис. 5. Расслоение вольфрамата натрия из чистого стекла составом 59,36 % SiO_2, *30,6 %* Na_2O *и 10,0 %* WO_3. *Фотосъемка Г. Рамбоусек.*

Рис. 6. Расслоение капельки молибдената натрия в стекле составом 60 % SiO_2, *31 %* Na_2O *и 9 %* MoO_3. *Увеличение в 1900 раз. Фотосъемка Я. Гейдова.*

Рис. 7. Электронная фотосъемка поверхности излома стекла составом 69,7 % SiO_2, *24,6 %* Na_2O *и 5,7 %* MoO_3. *Расслоенные капельки правдоподобно из молибдената натрия. Увеличение в 15 000 раз. Фотосъемка инж. Й. Дворжак.*

HOMOGENEOUS SILICATE GLASSES IN SYSTEMS Na_2O—SiO_2—WO_3 AND Na_2O—SiO_2—MoO_3

Miroslav Štemprok, Jan Voldán

Geological Survey, Praque
State Glass Research Institute, Hradec Králové

Earlier studies concerned with the dissolving of tungsten and molybdenum oxides in simple silicate systems have indicated a limited solubility of both WO_3 and MoO_3 in silicate systems. Glasses with various admixtures of WO_3 and MoO_3 were studied in melts of the type $Na_2O - SiO_2$.

In the present study the melts were prepared in platinum crucibles, while stirring continously, usually at 1400 °C, by means of standard glassmaking techniques. After about 1 hour the stirring was discontinued, and after further 10 or 60 minutes the melt was cast onto an iron grate to form plate-shaped specimens. The latter were then tempered in an electric muffle furnace for about 1 hour at 500 °C.

The experiments have shown that within the above systems, homogeneous glasses arise only within a narrow band along the binary system Na_2O-SiO_2. In the system $Na_2O-SiO_2-WO_3$ the boundary of the region of homogeneous glasses lies close to the composition of metasilicate $Na_2O \cdot SiO_2$ at about 15 % WO_3 content, and this region is gradually narrowing towards the higher SiO_2 contents. Within the region of primary crystallization of disilicate $Na_2O \cdot 2\,SiO_2$ the limit content is 8 % WO_3 and in the region of about 80 % SiO_2 it is about 4.5 % WO_3 (Fig. 2). The region of homogeneous glasses in the system $Na_2O-SiO_2-MoO_3$ is narrower than in the system $Na_2O_3-SiO_2-Wo_3$ and ranges around 8 % MoO_3 in the metasilicate region, falling down to about 4 % MoO_3 towards the higher SiO_2 contents in the region of disilicates and trisilicates (Fig. 3).

The separated phases were identified as Na_2WO_4 or a mixture of Na_2WO_4 and $Na_2W_2O_7$ in the tungsten-containing systems, and as Na_2MoO_4 or $Na_2Mo_2O_7$ in the molybdenum-containig ones. These phases arise as droplets in the glass melts, and as a heavier liquid usually separate and fall to the crucible bottom.

The two systems are examples of silicate systems in which stable separation takes place within a wide range of composition. This separation can be explained from the standpoint of ionic theory of glasses by the high charges of tungsten (W^{6+}) and molybdenum (Mo^{6+}) as compared with silicon (Si^{4+}) and the different electron structure of W and Mo from that of Si.

Fig. 1. The regions of homogeneous and cloudy glass in the system $Na_2O-SiO_2-MoO_3$ *according to E. Rykiert (1968).*
Notes: 1 — homogeneous glasses, 2 — white opal glasses, 3 — porous sintered materials, 4 — crystallized melts, 5 — melts with a compact structure, 6 — hydrating melts, 7 — boundaries separating the fields, 8 — boundary between hydrating melts and compact-structure melts.

Fig. 2. The region of homogeneous glasses in the system $Na_2O-SiO_2-WO_3$ *in cross section at 1400 °C (percent by wt.).*
1 — homogeneous glasses, 2 — heterogeneous glasses, 3 — strongly hydrating glasses (homogenous).

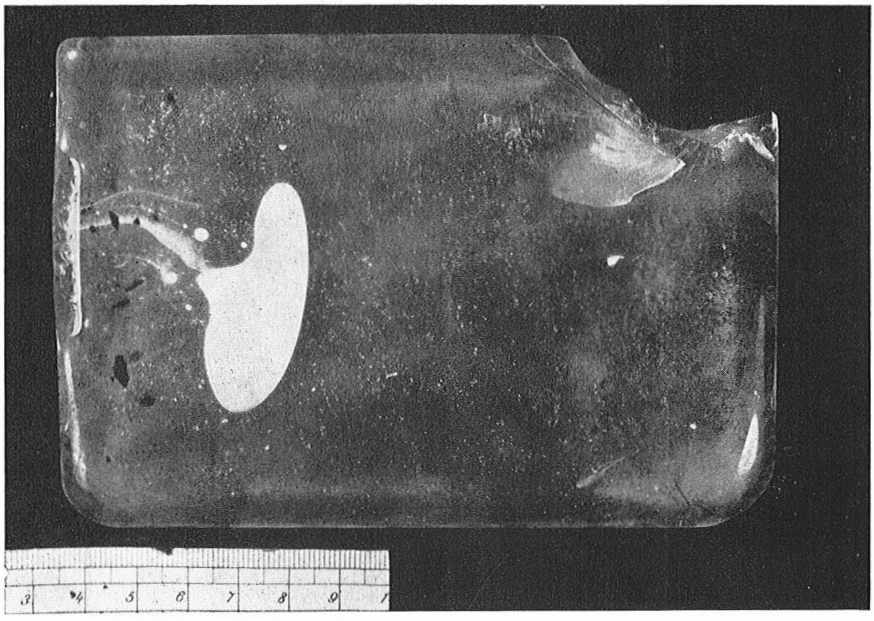
Fig. 3. The region of homogeneous glasses in the system $Na_2O-SiO_2-MO_3$ *in section at 1400 °C (percent by wt.).*
1 — homogeneous glasses, 2 — heterogeneous glasses.

Fig. 4. Separation of sodium tungstate from clear glass having the composition 75 % SiO_2, *20 %* Na_2O *and 5 %* WO_3.

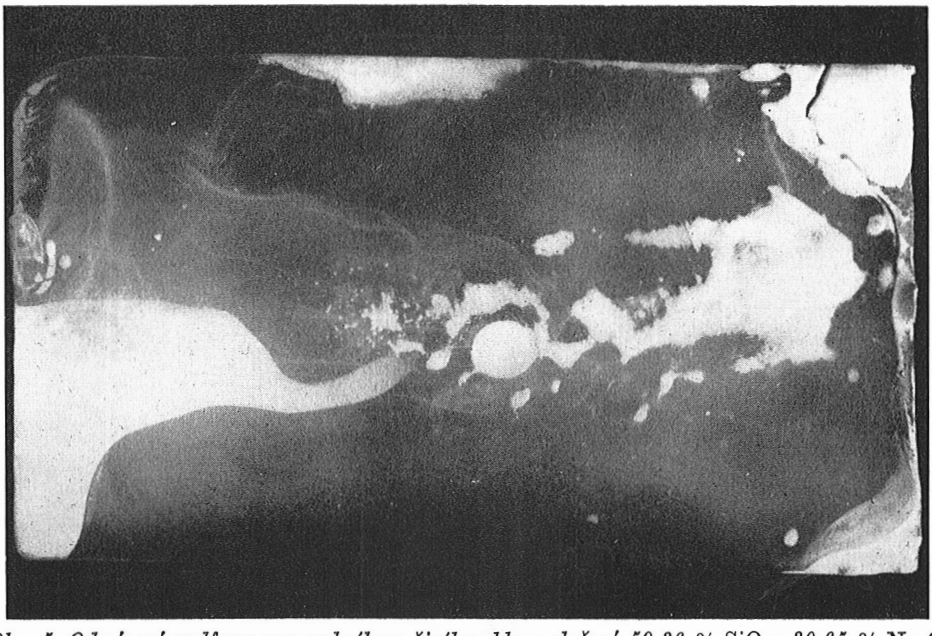
Fig. 5. Separation of sodium tungstate from clear glass having the composition 59.4 % SiO_2, *30.6 %* Na_2O *and 10.0 %* WO_3.

Fig. 6. Separated droplets of sodium molybdate in glass having the composition 60 % SiO_2, *31 %* Na_2O *and 9 %* MoO_3. *(Magn. 1900 ×).*

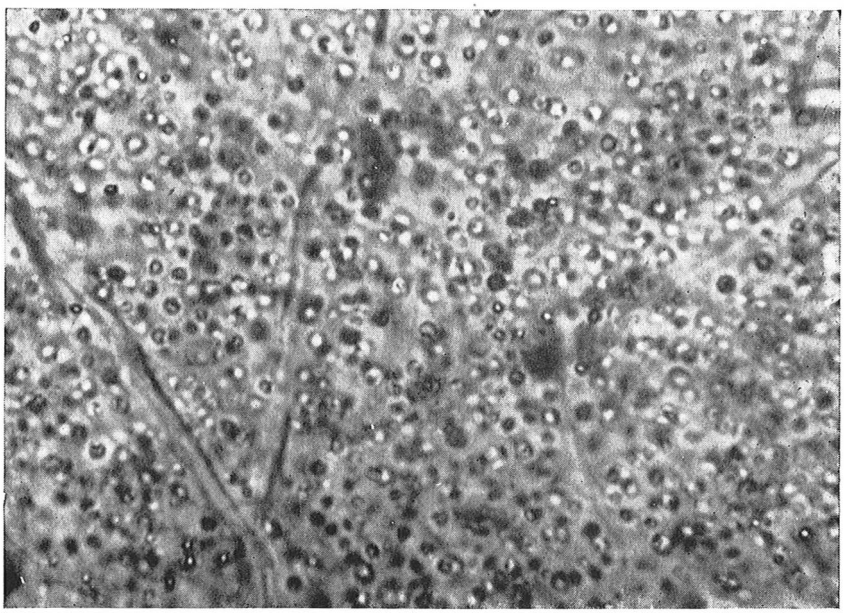
Fig. 7. Electron microphotograph of fracture sufrace of glass having the composition 69.7 % SiO_2, *24.6 %* Na_2O *and 5.7 %* MoO_3. *The separated droplets are probably sodium molybdate. (Magn. 15,000 ×).*



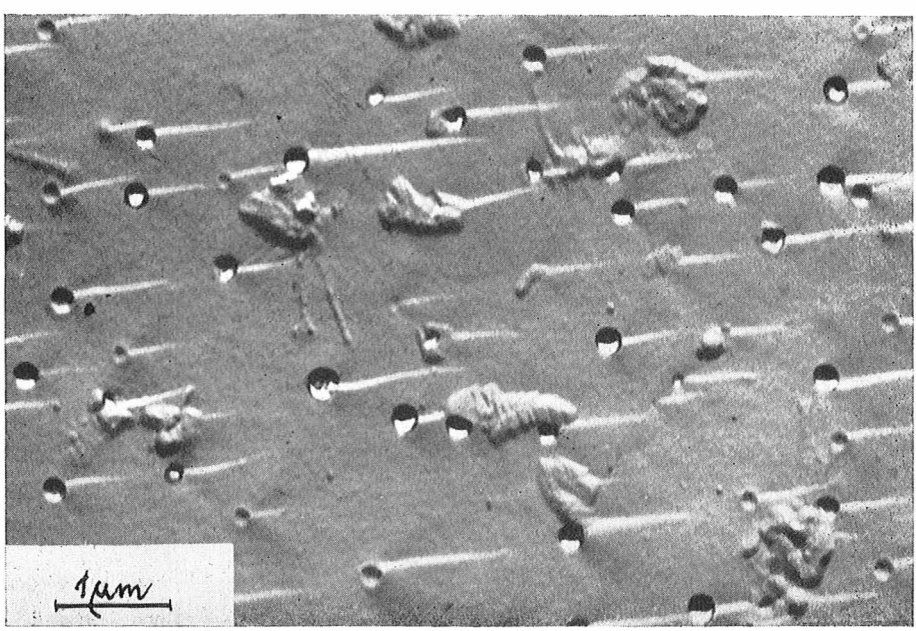
Obr. 4. Odmísení wolframanu sodného z čirého skla o složení 75 % SiO_2, 20 % Na_2O a 5 % WO_3. (Foto D. Hejdová.)



Obr. 5. Odmísení wolframanu sodného z čirého skla o složení 59,36 % SiO_2; 30,65 % Na_2O a 9,99 % WO_3. (Foto G. Rambousek.)



Obr. 6. Odmísené kapičky molybdenanu sodného ve skle o složení 60 % SiO_2, 31 % Na_2O a 9 % MoO_3. (Zvětšeno 1900 ×. Foto D. Hejdová.)



Obr. 7. Elektronová fotografie lomové plochy skla o složení 69,7 % SiO_2, 24,6 % Na_2O a 5,7 % MoO_3. Odmísené kapičky pravděpodobně molybdenanu sodného. (Zvětšeno 15 000 ×. Foto Ing. J. Dvořák.)