ODMÍSENÍ SKEL SOUSTAVY SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO VYVOLANÉ PŘÍSADOU FLUORU

Studium transformační oblasti

JAN VOLDÁN

Státní výzkumný ústav sklářský, 501 92 Hradec Králové, Škroupova 957

Došlo 26. 6. 1974

Věnováno prof. Ing. Dr. M. Fanderlikovi k sedmdesátinám

Metastabilní odmísení skel uvedeného složení bylo studováno dilatometricky a pomocí DTA. Odmísení skla se vyznačuje anomálním průběhem diferenčních dilatačních křivek v oblasti teplot mezi Tg a T_M (teplota měknutí) a dvojitým transformačním minimem na křivkách DTA. Výsledky studia byly potvrzeny pomocí elektronové mikroskopie.

ÚVOD

Studiím o vlivu fluoru na vlastnosti a krystalizaci nejrůznějších typů skel již byla věnována řada prací [1], [2], [3]. Cílem této práce je blíže poznat průběh odmísení popř. počáteční stav nukleace skel na bázi hlinitého pyroxenu. Dalším cílem bylo ověřit, jak různý stupeň odmísení ovlivňuje transformační vlastnosti těchto skel a zda by bylo možné využít těchto poznatků k ověřování odmísení.

S problematikou odmísení tohoto typu skel jsme se setkali při vývoji petrositallů, tj. skelně krystalických hmot na bázi horninových směsí žuly a znělce s přísadou dolomitu či vápence, nukleovaných fluorem. Při tepelném zpracování skel popř. i výrobků odlitých ve větších tloušťkách, nebo chlazených při vyšších teplotách, se na nich projevovala počínající popř. i různě intenzívní opalescence.

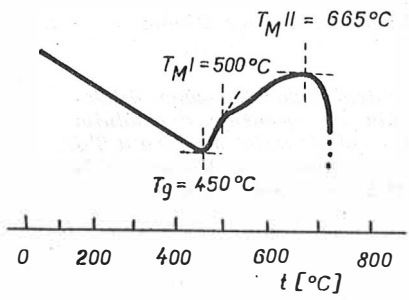
Složení těchto skel se pohybovalo v tomto rozmezí (hmot. %):

55	— 60	% SiO_2
10	— 15	% Al_2O_3
10	— 15	% CaO
7	— 10	% MgO
3	— 7	% Na_2O
3,5	— 4,5	% F

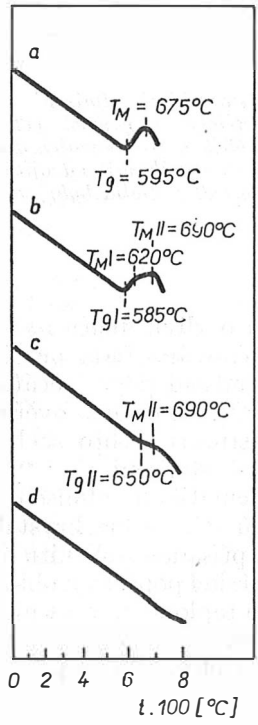
Fluor se přidával jako kazivec CaF_2 nebo fluorokřemičitan sodný Na_2SiF_6. Ostatní složky (TiO_2, Fe_2O_3, FeO, MnO, K_2O, P_2O_5 atd.) se vyskytují jen akcesoricky, tj. jejich podíl byl pod 1 %. Celkově nepřesáhl podíl všech těchto kysličníků 5 %.

Skla byla tavena v pánvích při teplotách cca 1550 °C asi 10 h. Některá z nich pak byla přetavena v PtRh kelímcích při teplotách 1500—1550 °C, 3—5 hodin. Taveninou bylo v tomto případě alespoň 1/2 hodiny mícháno, aby se zajistila dobrá homogenita.

U skel, odlitých na ocelový rošt ve formě desek, které byly v chladicí peci cca 1 h vyhřívány při teplotě 550 °C a pak pomalu ochlazovány na teplotu okolí, jsme chtěli především prověřit, zda je možné nějak odděleně zachytit projevy obou odmísených skelných fází. Řada vlastností odmísených skel je totiž aditivní (tj. vlastnosti obou odmísených fází se skládají a projevují se jedinou hodnotou, která závisí na vlastnostech a objemových poměrech obou odmísených fází). Podle Mazurina [4] transformační vlastnosti skelných fází nejsou aditivní a pokud se obě fáze navzájem dostatečně liší složením, a tedy i vlastnostmi (a pokud některá z nich není přítomna ve velmi malém podílu),



Obr. 1. Průběh dilatometrické křivky odmíseného skla.



Obr. 2. Průběh dilatometrických křivek různě odmíseného skla P-1369;
a — počínající odmísení, b — odmísené sklo, c — po krystalizaci fáze I, d — po úplné krystalizaci.

měly by se odděleně projevit např. rozdílnými transformačními teplotami Tg, event. i rozdílnými teplotami dilatačního bodu měknutí T_M na dilatační křivce.

Dále je známo, že se transformační oblast projevuje také na křivce DTA tzv. transformačním minimem, pokud je použitá aparatura dostatečně citlivá. Proto je možné předpokládat, že by se při rozdílném průběhu transformace mohla projevit na křivce DTA obě transformační minima. Rozhodli jsme se tedy experimentálně ověřit tyto předpoklady.

Z důvodů stručnosti bude v dalším textu vždy uvedena odmísená fáze, která má nižší viskozitu než původní sklo, jako fáze I (tedy Tg I, T_M I) a fáze, která má vyšší viskozitu než výchozí sklo, jako fáze II (tedy Tg II a T_M II).

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Dilatační měření

Již Tool [5] zjistil v roce 1924 u různě tepelně zpracovaných boritokřemičitých skel (ve srovnání s běžnými skly) neobvyklý průběh křivek roztažnosti v oblasti transformačního intervalu, tj. v rozmezí teplot 400—700 °C. Z výsledků usuzoval, že daná skla sestávají ze dvou složek: z jedné vysoce křemičité a druhé vyznačující se nižším bodem měknutí.

Mazurin a spolupracovníci [6] studovali dilatometrické konstanty a viskozitu v transformační oblasti (měřenou penetračním viskozimetrem) u boritých a boritokřemičitých skel řady $x\,Na_2O\,.\,(100-x)\,B_2O_3$ ($x = 2 - 12$ % mol) a u řady $x\,Na_2O\,.\,(40-x)\,B_2O_3\,.\,60\,SiO_2$ ($x = 2 - 25$ % mol.). V oblasti fázového odmísení, tj. mezi 2 — 10 % Na_2O, u ternární řady zjistili dosti značný rozdíl v hodnotách Tg a T_{13} (= teplota odpovídající viskozitě $\log \eta = 13$). Tento nesouhlas vysvětlili autoři tím, že zatímco Tg zjištěné při dilatometrickém měření přísluší méně viskoznější fázi, přísluší T_{13} stanovená penetračním viskozimetrem souvislé viskoznější matrix. Dále došli autoři k závěru, že pokud je rozdíl $T_M - Tg > 80$ °C, jde o odmísené sklo, protože u typicky jednofázových skel tento rozdíl činí obvykle 40 — 60 °C.

Obdobná měření na 4 sklech soustavy Na_2O—B_2O_3—SiO_2 značně odlišného složení provedla též Prod'homme [7], která kromě dilatometrických konstant a viskozity (stanovené dilatometricky při konstantní teplotě vzorku a registrované časové základně) sledovala též křivky DTA a dospěla v podstatě ke stejným závěrům jako předchozí autoři.

Ve své studii jsme provedli měření původního vychlazeného skla u vzorků tepelně zpracovaného při 650 °C/12 h na diferenčním dilatometru systému Chevenard s mechanickou registrací diferenční křivky při rychlosti ohřívání 5 °C/min. Použili jsme tohoto přístroje proto, že se zde jak Tg, tak T_M projeví na diferenčním záznamu zpravidla výrazněji než při přímé registraci roztažnosti. Přitom jsme věnovali pozornost především průběhu dilatační křivky v transformační oblasti a v oblasti teploty měknutí, jakož i rozdílu teplot $T_M - Tg$ a snažili jsme se rozlišit chování obou odmísených fází.

Jako první jsme proměřili modelové silně opalizující sklo, obsahující mimo uvedené kysličníky také jisté podíly B_2O_3 a TiO_2, vyvolávající odmísení, přičemž lze předpokládat značně rozdílné složení odmísených fází.

Jak ukazuje obr. 1, je průběh získané diferenční dilatační křivky v oblasti transformace a měknutí zřetelně odlišný od průběhu křivky jednofázových skel. Mezi transformační teplotou 450 °C (Tg I) a konečným bodem měknutí 665 °C (T_M II) je na dilatační křivce velmi zřetelný zlom při teplotě 500 °C, který lze přisoudit T_M I. Tento nepravidelný průběh lze vysvětlit takto:

Počínaje od zlomu při 500 °C se patrně začíná uplatňovat vliv viskoznější fáze II, takže v dalším průběhu je registrovaná křivka ovlivněna oběma fázemi. (Následkem měknutí fáze I by křivka měla klesat, kdežto následkem průběhu roztažnosti fáze II nad teplotou Tg II by křivka měla stoupat a oba tyto děje se překrývají). Proto rozdíl teplot $T_M - Tg$, který bývá u jednofázových neodmísených skel obvykle 40 — 60 °C, je u odmísených dvoufázových skel podstatně větší, protože vlastně zaujímá celou oblast teplot T_M II — Tg I. Na obr. 1 činí tento rozdíl 215 °C, kdežto u dalších studovaných skel kolísá od 80 do 160 °C.

Další ujasnění celé problematiky podává obr. 2, kde jsou zachyceny dilatační křivky různě tepelně zpracovaného skla P 1369. Křivka *a* zachycuje průběh vychlazeného, ale dále tepelně nezpracovaného skla, s náznakem počínající opalescence. Z hodnoty rozdílu $T_M - Tg = 675\ °C - 595\ °C = 80\ °C$ plyne, že už nejde o zcela čisté jednofázové sklo, nýbrž, že se počíná projevovat odmísení.

Křivka *b* udává průběh skla tepelně zpracovaného při 650 °C/3 h (viz snímek z řádkovacího mikroskopu obr. 9), kde mezi Tg I 585 °C a T_M II 690 °C se nachází zlom T_M I = 620 °C. Přitom je zajímavé, že oproti křivce *a* se Tg I posunula o 10 °C směrem k nižším teplotám a T_M II o 15 °C směrem k vyšším teplotám, tzn. projevil se rozdíl ve složení obou fází.

Na křivce *c* (po tepelném zpracování skla při 700 °C/5 h) se už neprojevuje Tg I = 585 °C, ale podstatně méně výrazná Tg II = 650 °C. Rovněž původní T_M II je méně výrazná. Příčinou této změny dilatační křivky je okolnost, že při teplotě vyhřívání již došlo ke krystalizaci CaF_2 a snad i k počínající krystalizaci další fáze. Přítomnost určitého podílu krystalické fáze již nedovoluje, aby se zřetelněji projevily charakteristiky zbývající skelné fáze II. Z toho, že na křivce chybí Tg I a T_M I je však zřejmé, že fáze I zkrystalovala.

Dalším tepelným zpracováním (950 °C/3 h) prakticky zcela zkrystalovala také skelná fáze II (křivka *d*), takže zcela vymizely Tg II a T_M II a dilatační křivka se zcela napřímila.

Obdobné chování jako u skla P 1369 se projevilo i u ostatních studovaných skel této řady a získané výsledky jsou shrnuty v tab. I v obr. 3.

Tabulka I

Přehled výsledků teplotní roztažnosti a dilatometrických konstant

Sklo	P-1310		P-1342		P-1348		P-1361		P-1373	
Tepelné zpracování	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
$\alpha_{20-300\,°C} \cdot 10^7/°C$	62,7	63,5	74,6	78,0	78,0	86,6	70,1	77,0	70,9	78,1
TgI	637	—	570	—	595	—	590	—	625	—
T_MI	670	—	590	—	670	—	620	—	650	—
TgII	—	685	—	690	—	665	—	668	—	670
T_MII	—	715	690	725	—	710 (825)	690	697	733	760

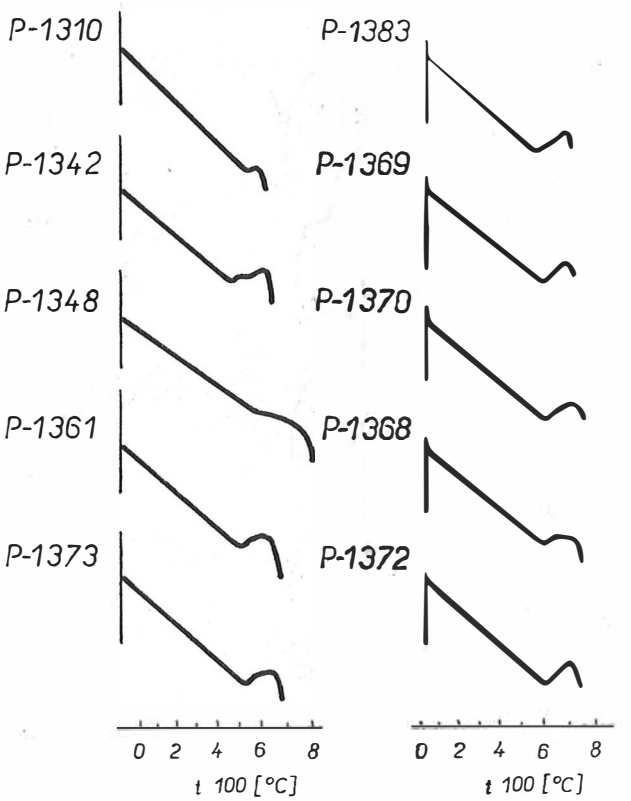
Sklo	P-1383		P-1369		P-1370		P-1368		P-1372	
Tepelné zpracování	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
$\alpha_{20-300\,°C} \cdot 10^7/°C$	68,2	72,4	76,2	84,1	70,5	79,3	73,8	83,3	70,4	70,0
TgI	572	—	585	—	610	—	600	—	615	—
T_MI	590	—	620	—	645	—	630	—	635	—
TgII	—	680	—	650	—	680	—	680	—	650
T_MII	698	720	690	690	725	725	725	725	710	710

Poznámka:

Tepelné zpracování: I. původní sklo, které v některých případech vykazovalo opalescenci
II. tepelně zpracované sklo při 650 °C/12 h, resp. při vyšších teplotách

DTA

U boritokřemičitých skel upozornil poprvé na nepravidelný průběh křivek DTA v oblasti transformace Broukal [8], který současně navrhl, aby rozšířené endotermní transformační minimum, které je podle autora pro boritokřemičitá skla typické, bylo používáno ke kvalitativnímu zjišťování „rozesklívací schopnosti" (dnes dělení fází) skel této skupiny. Hlouběji se touto problematikou zabývali Kühne a Skatulla [9], [10], kteří zjistili, že se toto rozšířené minimum skládá vlastně z několika jednoduchých minim, a dospěli k závěru, že každé minimum přísluší jedné z odmísených fází.



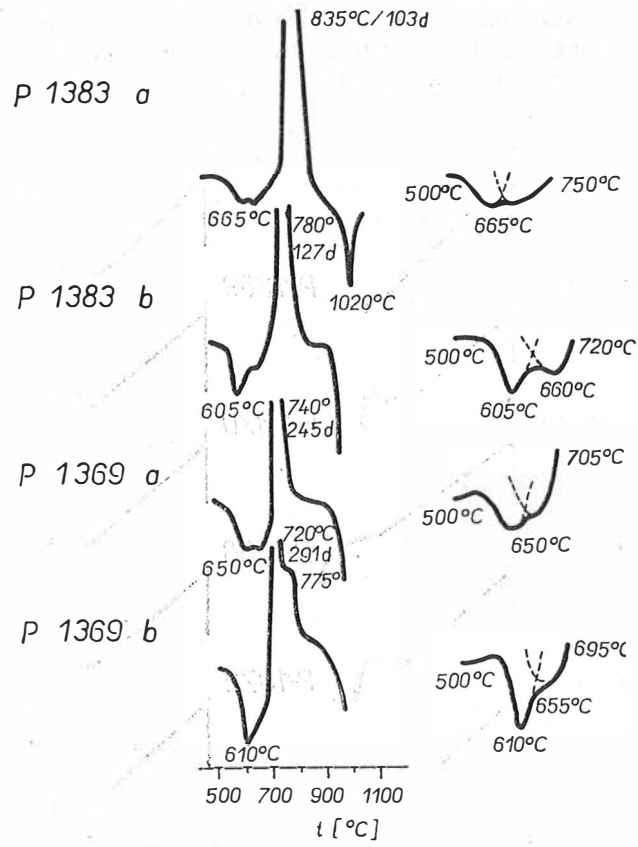
Obr. 3. Průběh dilatometrických křivek různých odmísených skel uvedeného složení.

Na nepravidelnosti na křivkách DTA boritokřemičitých skel (projevující se v tom, že po ostrém transformačním minimu se objevuje široké nevýrazné minimum) upozornila též Prod'homme [7].

U jiných typů skel se však obdobný průběh křivky DTA buď neobjevoval, nebo nebyl tak výrazný, a proto mu nebyla dosud věnována dostatečná pozornost, dokonce ani při studiu krystalizace sklokeramiky, kdy se DTA stala jednou z velmi používaných výzkumných metod.

Měření studovaných typů skel bylo provedeno na přístroji Derivatograph typ OD 102 (fa MOM Budapest) při rychlosti zahřívání 6 °C/min. při vysoké citlivosti galvanoměru (1 : 2), a to na různě tepelně zpracovaných vzorcích.

Kdežto u křivek DTA, registrovaných při nízké citlivosti (1 : 20 až 1 : 50), se projeví pouze nezřetelné poněkud rozšířené transformační minimum, lze při vyšší citlivosti zjistit, že ono rozšířené transformační minimum vzniká super-



Obr. 4. DTA dvou různě odmísených skel; a — čiré sklo, b — zakalené sklo.

pozicí dvou odlišených minim. Tepelným zpracováním opalizujících vzorků (650 °C/12 h) se pak I. minimum zřetelně prohlubuje (obr. 4), z čehož lze vyvodit, že této odmísené fáze přibývá. Kromě toho se také mírně posunuje celá transformační oblast směrem k nižším teplotám (cca o 15 až 30 °C) a k nižším teplotám se posouvá i krystalizační maximum, které se tepelným zpracováním zvyšuje. Tyto poznatky lze interpretovat tak, že se tepelným zpracováním dále prohlubuje odmísení fází (obr. 7 a 8) a následkem toho se snižuje teplota I. transformačního minima, jakož i teplota krystalizace. Z větší výšky krystalizačního maxima lze usuzovat, že stupeň krystalizace je u déle tepelně zpracovaného vzorku vyšší.

Dále lze z křivek DTA dodatečně tepelně zpracovaných (tj. v průhledu zakalených) vzorků vyvodit, že tepelným zpracováním (650 °C/12 h) tato skla nezkrystalovala, protože průběh křivek DTA (až na právě uvedené menší rozdíly) je zcela obdobný jako u původních skel. Kdyby totiž skla zkrystalovala, vymizela by přitom nejen transformační minima, ale především následující krystalizační maxima.

Rozsah transformační oblasti odmísených skel, studovaných pomocí DTA, je větší než u jednofázových skel a činí 140 až 200 °C; při dostatečné citlivosti DTA (1 : 5 až 1 : 2) se u všech těchto skel projevují dvě minima, vzdálená od sebe 70 až 90 °C (obr. 5).

Bezprostředně po proběhnutí II. transformačního minima dochází u všech studovaných skel ke krystalizaci, která se projevuje jediným výrazným krystalizačním maximem. Proto nelze u těchto skel stanovit horní kritickou (konsolutní) teplotu, při níž dochází opět k rozpouštění zákalu, tj. k rozptylu odmísené fáze a k získání homogenního skla.

Tabulka II

Porovnání rozsahu transformační oblasti podle dilatační křivky a z průběhu DTA

Označení skla	TgI—T_MII	Transformační minimum DTA
P-1310	637—715 °C	650—855 °C
P-1342	570—725 °C	560—740 °C
P-1348	595—710 °C	590—730 °C
P-1361	590—697 °C	580—755 °C
P-1373	625—760 °C	620—765 °C
P-1383	572—720 °C	570—720 °C
P-1369	585—690 °C	565—705 °C

Elektronová mikroskopie

V literatuře již byla uveřejněna řada prací o morfologii odmísených skel většinou boritokřemičitých, studovaných pomocí elektronové mikroskopie [11]. Autoři používali jednostupňové nebo dvoustupňové repliky, nebo pracovali přímou transmisní metodou.

V této práci jsme používali převážně stolní elektronový mikroskop Tesla BS 242, pro část studií též řádkovací elektronový mikroskop Stereoscan, fy Cambridge Scientific Instruments.

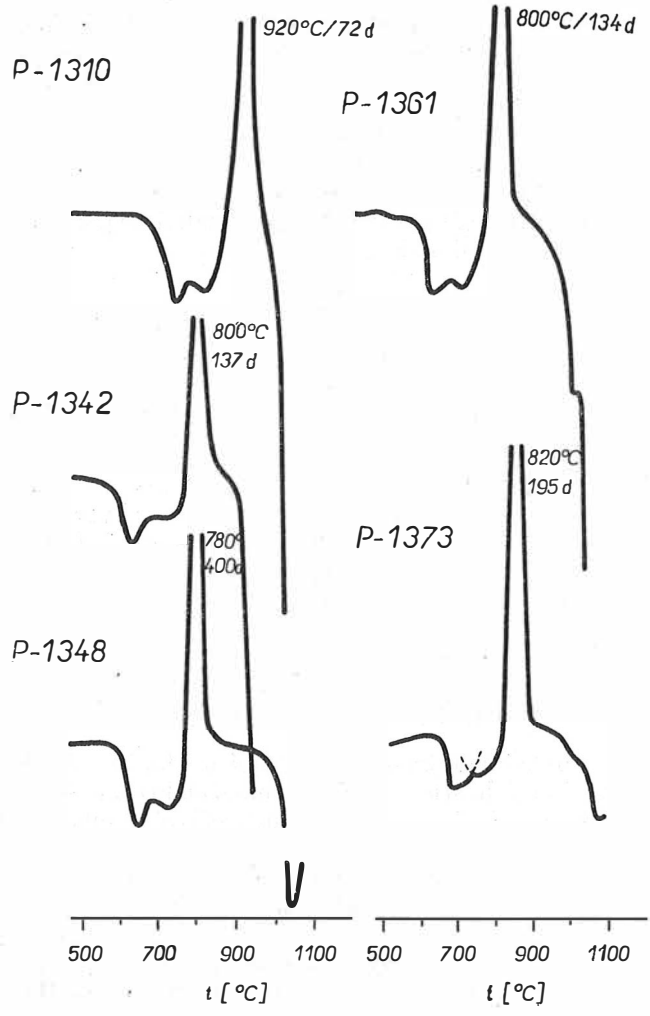
Příprava otisků pro elektronový mikroskop: Z čerstvých lomných ploch vzorků, naleptaných po dobu 1—2 s 2% vodným roztokem HF, jsme připravovali jednostupňové uhlíkoplatinové repliky, z nichž jsme pořizovali snímky.

Obdobná byla příprava vzorků pro řádkovací mikroskop, kde jsme rovněž vycházeli z čerstvých lomných ploch. Vzorky jsme před prohlížením vakuově pokovovali vrstvou hliníku o tloušťce cca 200 Å a pořizovali jsme snímky přímo z obrazovky řádkovacího elektronového mikroskopu.

Získané výsledky lze shrnout takto:

Při stejném tepelném zpracování, jako bylo použito pro studium dilatace a pro DTA (tj. 650 °C/12 h), projevilo se u všech zkoumaných skel odmísení; jeho charakter se však u jednotlivých vzorků navzájem dosti liší.

U skla P-1310 (obr. 6) je zachycen za těchto podmínek nízký stupeň odmísení (izolované kapky velikosti 0,4—0,8 μm, jejichž podíl činí cca 7 %). Přitom je zajímavé, že i tento malý podíl odmísené fáze se projevil dvojitým transformačním minimem na křivce DTA (obr. 5), kdežto dilatometrická křivka (obr. 3) spíše připomíná neodmísené sklo.



Obr. 5. DTA dalších odmísených skel.

Pokročilejší stupeň odmísení (velmi drobné kapičky velikosti cca 0,05 až 0,1 μm a nepravidelné červovité útvary (až 0,5 μm), které vznikly spojením více kapek, vykazuje hmota P-1369 (obr. 7). Také podíl odmísené fáze, která ještě netvoří spojité kontinuum, je větší a činí cca 19 %.

Podíl odmísené fáze u vzorku P-1369 (obr. 8) je větší než 45 % a přitom odmísené útvary ještě vzájemně nesouvisí. U této hmoty silně převládají nad

původními kapičkami větší červovité oblasti různé velikosti (od 0,1 do 1,0 μm), které vznikly koalescencí.

Snímek z řádkovacího mikroskopu téhož skla tepelně zpracovaného při 680 °C/3 h (obr. 9) ukazuje, že za kratší dobu dochází ke koalescenci kapiček a vytvářejí se kulovité částice různých velikostí.

Velmi pokročilý stupeň odmísení, kde patrně obě odmísené fáze jsou spojité, vykazují při daném tepelném zpracování (650 °C/12 h) skla P-1361 (obr. 10) a P-1373 (obr. 11). Kdežto u skla P-1361 převládají labyrintovité útvary, sklo P-1373 se skládá převážně z tyčinkovitě odmísených částic.

Tedy jako u ostatních skel vylučují se i u pyroxenových skel obsahujících F v počátečním stadiu odmísení převážně izolované kulovité kapky, které postupně rostou v souvislém základním sklu, tvořícím tzv. matrix. V tom případě obvykle nepřekračuje podíl kapek podstatně 10 %. Odmísí-li se větší podíl kapek a doba tepelného zpracování se prodlužuje, srážejí se postupně tyto kapky ve větší červovité a mnohdy až nepravidelné útvary, které někdy už charakter kapek vůbec nepřipomínají. Na snímcích z řádkovacího elektronového mikroskopu se však původní kulovitý charakter neztrácí. Odmísí-li se ještě větší podíl skla (> 25 %), vytvářejí se navzájem propletené, mnohdy téměř souvislé útvary, takže se v mnoha případech vůbec nepozná, která fáze tvořila původní matrix a která izolované kapky.

Přestože se základní složení skel mění jen v úzkém rozsahu složení, je charakter odmísení jednotlivých studovaných skel, zachycený v různém stadiu vývoje, značně odlišný. Z toho plyne, že i velmi malé změny složení výchozích skel mohou vést ke značně rozdílným produktům odmísení. Vzhledem k tomu, že jsou odmísené částice ve většině případů velmi jemnozrnné (elementární výchozí kapičky dosahují vesměs velikosti 0,1—0,2 μm) a homogenně rozptýlené v objemu skla, stávají se dobrým základem následující hutné jemnozrnné krystalizace v celé hmotě. Z průběhu křivek DTA plyne, že ihned po ukončení transformace dochází (cca při 750 °C) k okamžité intenzívní krystalizaci, takže nebezpečí deformace výrobků v oblasti mezi transformací skla a počátkem krystalizace je minimální.

DISKUSE A ZÁVĚRY

Odmísení studovaných skel s přísadou F, které se znatelně projevilo v transformačních vlastnostech, bylo zkoumáno a potvrzeno pomocí elektronového mikroskopu. Přitom byl zjištěn tvar odmísených částic, způsob jejich seskupování a přibližné zastoupení obou odmísených fází.

Odmísení těchto skel je zřejmě vyvoláno účinky F, neboť u pyroxenových skel prakticky stejného složení bez přísady F nebyla po obdobném tepelném zpracování pozorována ani opalescence, ani typické příznaky odmísení, projevující se na průběhu křivek DTA a teplotní roztažnosti; rovněž elektronová mikroskopie dala negativní výsledky. Ježto k odmísení dochází velmi snadno při cca 4 % F, pokusili jsme se je s úspěchem vyvolat i při nižší koncentraci F (2—3 %). Přitom je třeba poznamenat, že těkání F v průběhu tavení (při použití peletizované vsázky) činilo průměrně pouze 20 %.

Vzhledem k tomu, že ve většině případů činil podíl odmísených kapek či složitějších útvarů více než 15 % základního objemu, nelze předpokládat, že by se v odmísených kapkách nacházel pouze CaF_2, který se vylučuje jako

I. krystalická fáze při řízené krystalizaci, nýbrž je třeba předpokládat, že jsou v kapkách ještě další kysličníkové složky. Obvykle tvoří tato odmísená I. fáze 1/3 objemu.

Viskóznější spojitá matrix pak zabírá obvykle cca 2/3 objemu. Proto jsme předpokládali, že se na dilatačních křivkách podaří zachytit její teplotu Tg(Tg II). To se však nepodařilo, jak to ostatně předpokládá Mazurin [4], [7]. Je to patrně způsobeno tím, že T_M I a Tg II jsou si teplotně velmi blízké. Značné rozdíly v průběhu dilatačních křivek v oblasti transformace a měknutí (obr. 3) jsou způsobeny rozdílným stupněm odmísení (tj. podíly obou skelných fází a teplotními rozdíly T_M I a Tg II).

Dále je třeba poznamenat, že oběma metodami (DTA i dilatometrií) byl získán dosti dobrý souhlas mezi teplotním rozsahem a umístěním transformačního minima na křivce DTA a mezi oblastí Tg I — T_M II zjištěnou dilatometricky.

Z práce vyplynuly tyto obecnější závěry:

Na základě charakteristického průběhu dilatačních křivek a křivek DTA v oblasti transformace lze prokázat odmísení nejen u boritokřemičitých skel, ale i u některých skel s přísadou F cca 3—4 %.

Pro dilatometrická studia je velmi výhodné použít diferenčního dilatometru, kde Tg I, T_M I a T_M II jsou zachyceny dosti výraznými zlomy.

Značně instruktivní je použití tepelného zpracování vzorků, které vede ke krystalizaci vyloučené fáze I. V tom případě vymizí z dilatační křivky Tg I a T_M I, zůstane T_M II a projeví se Tg II.

Pokud odmísená minoritní fáze činí alespoň 7 %, lze ji zachytit na křivce DTA (P-1310, obr. 3). Při studiu dilatačních křivek je třeba, aby podíl odmísené fáze byl poněkud větší (> 10 %).

Literatura

[1] Callow R. J.: J. Soc. Glass Technol. *33*, 255 (1949).
[2] Rabinovič E. M.: Neorg. mater. *3*, 855 (1967).
[3] Toropov N. A.: Bondar I. A.: Izv. AN SSSR. Otd. chim. nauk 1520 (1959).
[4] Mazurin O. V.: *Likvacionnye javlenija v steklach*, str. 30, Nauka, Leningrad 1968.
[5] Tool A. Q.: J. Am. Cer. Soc. *31*, 177 (1948).
[6a] Mazurin O. V., Totešová A. S., Strelcinová M. V.: Sklář a keramik *19*, 100 (1969).
[6b] Mazurin O. V., Streltsina M. V., Totesh A. S.: Phys. Chem. Glasses *10*, 63 (1969).
[6c] Strelcina M. V.: Steklo *12*, 82 (1967).
[6d] Strelcina M. V., Mazurin O. V., Toteš A. S.: *Likvacionnye javlenija v steklach*, str. 70. Nauka, Leningrad 1968.
[7] Prod'homme M.: Verres Réfract. *24*, 151 (1970).
[8] Broukal J.: Silikáty *3*, 14 (1959).
[9] Kühne K., Skatulla W.: Silikattechn. *10*, 105 (1959).
[10] Kühne K.: Silikattechn. *11*, 106 (1960).
[11] Vogel W.: *Struktur und Kristallisation der Gläser*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971.

РАССЛОЕНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO, ВЫЗВАННОЕ ДОБАВКОЙ ФТОРА (ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИОННОЙ ОБЛАСТИ)

Ян Волдан

Государственный научно-исследовательский институт стекла, Градец Кралове

Метастабильное расслоение стекол приведенного состава исследовалось дилатометрически и с помощью ДТА. Расслоенные стекла отличаются аномальным ходом дифференциальных кривых дилатации в области температур между Tg и $T_м$ (температура размягчения). В случае разным образом термически обработанного стекла Р-1369 (рис. 2) были установлены Tg и $T_м$ расслоенных стекольных фаз (Tg I, $T_м$ I и Tg II и $T_м$ II).

В случае применения достаточно чувствительной аппаратуры, расслоение проявляется также трансформационным минимумом на кривых ДТА. Дальнейшей термической обработкой при температурах в области трансформации эти минимумы углубляются (рис. 4).

При определении температур и пределов трансформационной области с помощью обоих методов результаты находятся в достаточном согласии.

При помощи электронной микроскопии было доказано расслоение фаз у всех исследуемых стекол. В связи с тем была установлена форма расслоенных частиц, способ их скопления и приблизительное количество обеих расслоенных фаз.

На основании того можно выводить:

На основании характеристического хода кривых дилатации и кривых ДТА в области трансформации можно доказать расслоение у исследуемого состава стекол с добавкой около 3—4 % F.

Для дилатометрических измерений очень пригодным является применение дифференциального дилатометра, где Tg I, $T_м$ I и $T_м$ II установлены в виде достаточно резких изломов. В случае применения дальнейшей термической обработки кристаллизирует фаза I и фаза II, остается еще стекольной, на дилатометрической кривой проявляется также Tg II.

Если же расслоенная меньшая фаза составляет по крайней мере 7 %, то ее можно установить на кривой ДТА (Р-1310, рис. 3). При оценке дилатационных кривых необходимо, чтобы доля расслоенной фазы была несколько выше (> 10 %).

Рис. 1. Ход дилатометрической кривой расслоенного стекла.
Рис. 2. Ход дилатометрических кривых разным образом расслоенного стекла Р-1369; a — начинающееся расслоение, b — расслоенное стекло, c — после кристаллизации фазы I, d — после полной кристаллизации.
Рис. 3. Ход дилатометрических кривых разных расслоенных стекол приведенного состава.
Рис. 4. ДТА двух разным образом расслоенных стекол: a — чистое стекло, b — глушеное стекло.
Рис. 5. ДТА дальнейших расслоенных стекол.
Рис. 6. Расслоение изолированных капель в стекле Р-1310.
Рис. 7. Более высокая степень расслоения: капельки и неправильные червеобразные формы, образовавшиеся соединением большего количества капелек в стекле Р-1383.
Рис. 8. Червеобразное расслоение области разной величины в стекле Р-1369.
Рис. 9. Шаровидные расслоенные формы, полученные при помощи сканирующего микроскопа, в стекле Р-1369.
Рис. 10. Лабиринтообразные расслоенные частицы в стекле Р-1361, образующие связную фазу.
Рис. 11. Расслоенные формы в виде тонких палочек в стекле Р-1373.

SEPARATION IN GLASSES OF THE SYSTEM SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO DUE TO FLUORINE ADDITIONS

A Study of the Transformation Region

Jan Voldán

Glass Research Institute, Hradec Králové

Metastable separation of the given type of glass was studied dilatometrically and by means of DTA. The phase separated glasses exhibit an anomalous DTA curves within the temperature range between Tg and T_M (softening temperature). The Tg and T_M values of both segregated vitreous phases (TgI, T_MI and TgII and T_MII) were determined in glass P-1369 after various heat treatments.

Suitably sensitive DTA apparatus allows to detect separation as a double transformation peak. These peaks become more pronounced after further heat treatment at temperatures within the transformation range.

A satisfactory agreement has been achieved between the values of transformation temperature and the ranges determined by the two methods. Electron microscopy provided further evidence that phase separation actually took place in all the glasses studied, and allowed to determine the shape of the particles, the way of their agglomeration, and the approximate proportions of the two separated phases. The following conclusions were reached:

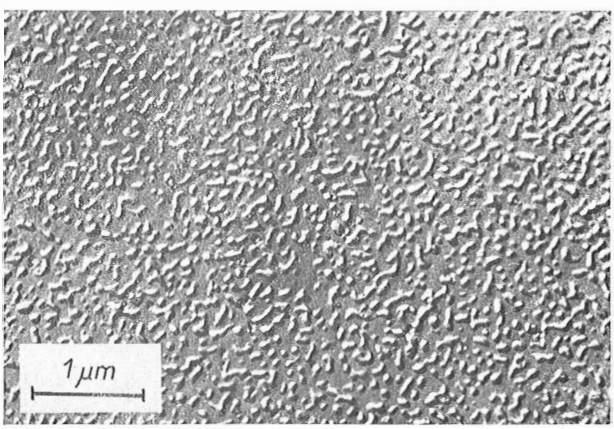
The characteristic courses of dilatation and DTA curves within the transformation range of the glasses in question clearly indicate that separation takes place when about 3 to 4 % F has been added.

The differential dilatometer has been proved very suitable for dilatometric measurements, as it records Tg I, T_M I as well as T_M II as quite marked deflections. When further heat treatment brings about crystallization of phase I and phase II remains vitreous, also TgII is displayed on the dilatometric curve.

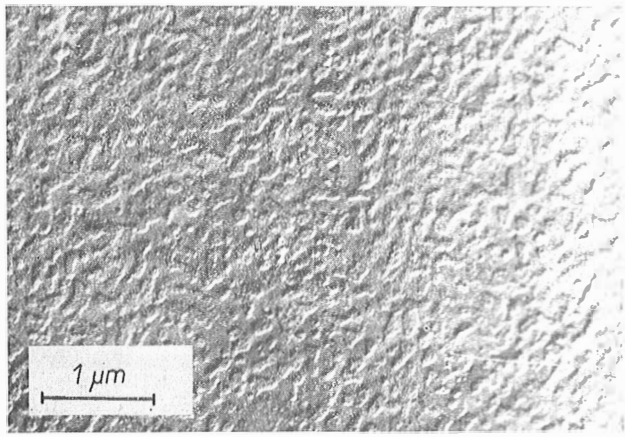
If the separated minor phase corresponds to at least 7 %, it can be detected on the DTA curve (P-1310, Fig. 3). When studying the dilatation curves one needs a somewhat higher content of the separated phase (more than 10 %).

Fig. 1. A dilatometric curve of the separated glass.
Fig. 2. The dilatometric curves for glass P-1369 separated to various degrees; a — initial separation, b — separated glass, c — after crystallization of phase I, d — after complete crystallization.
Fig. 3. The dilatometric curves of various separated glasses of the given composition.
Fig. 4. DTA of two glasses separated to different degrees; a — clear glass, b — turbid glass.
Fig. 5. DTA of other separated glasses.
Fig. 6. Separation of isolated droplets in glass P-1310.
Fig. 7. Progressive separation degree: droplets and non-uniform worm-shaped formations arising by clustering of several droplets, glass P-1383.
Fig. 8. Worm-shaped separated regions of various sizes, glass P-1369.
Fig. 9. Spherical separations as shown by scanning microscope in glass P-1369.
Fig. 10. Labyrinth-shaped separated particles in glass P-1361, already forming a continuous phase.
Fig. 11. Fine rod-shaped separations in glass P-1373.

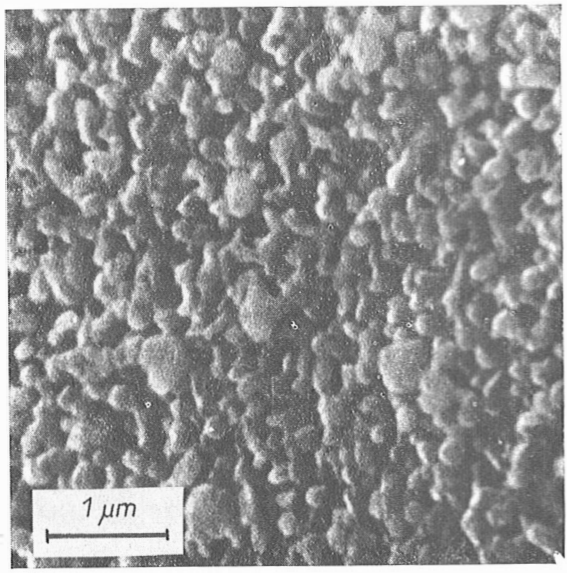
Obr. 6. Odmísení izolovaných kapek u skla P-1310.



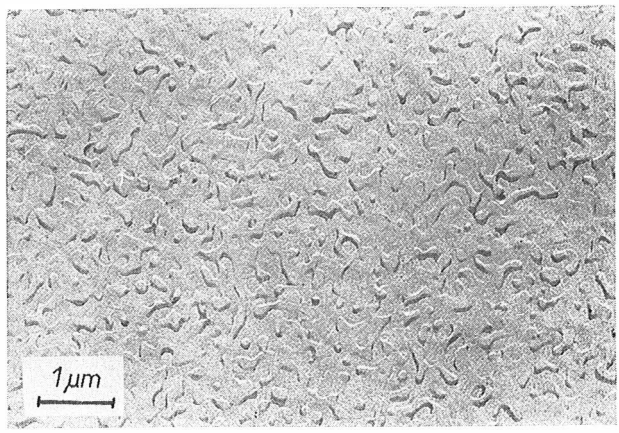
Obr. 7. Pokročilejší stupeň odmísení: Kapičky a nepravidelné červovité útvary vzniklé spojením více kapek u skla P-1383.



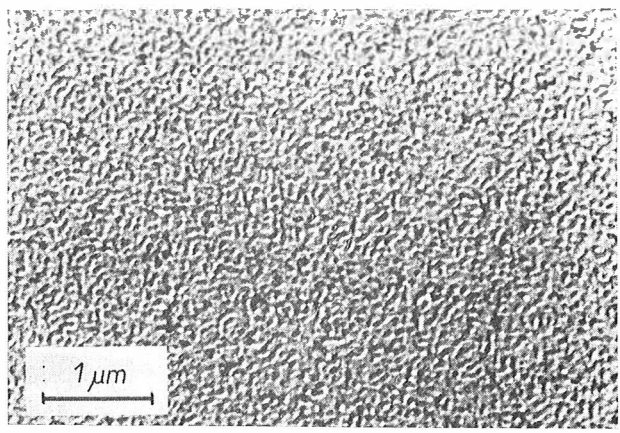
Obr. 8. Červovité odmísené oblasti různé velikosti u skla P-1369.



Obr. 9. Kulovité odmísené útvary z řádkovacího mikroskopu u skla P-1369.



Obr. 10. Labyrintové odmísené částice u skla P-1361, které již tvoří spojitou fázi.



Obr. 11. Jemně tyčinkovitě odmísené útvary u skla P-1373.